

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Destinataire:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 en sa qualité d'office élu

<b>Date d'expédition</b> (jour/mois/année) 05 avril 2001 (05.04.01)	
<b>Demande internationale no</b> PCT/FR00/01488	<b>Référence du dossier du déposant ou du mandataire</b> GEM656
<b>Date du dépôt international</b> (jour/mois/année) 30 mai 2000 (30.05.00)	<b>Date de priorité</b> (jour/mois/année) 15 juin 1999 (15.06.99)
<b>Déposant</b> LERICHE, Christian etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

03 janvier 2001 (03.01.01)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

<b>Bureau international de l'OMPI</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé R. Forax no de téléphone: (41-22) 338.83.38
---	--

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 décembre 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 00/77069 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>:  
C08G 63/02, 63/60, 69/44,  
C08L 67/00, 67/04, 77/12, C08G 18/42

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): GEM-  
PLUS [FR/FR]; Avenue du Pic de Bertagne. Parc d'Activ-  
ités de Gémenos, F-13881 Gémenos (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01488

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): LERICHE,  
Christian [FR/FR]; Ancien Chemin de Peynier, Les Vauds  
Ouest, F-13530 Trets (FR). BOCCIA, Henri [FR/FR];  
Le Grand Lot, F-13720 Belcodène (FR). LIMOUSIN,  
Isabelle [FR/FR]; Résidence du Parc Mozart - Bt 17,  
F-13100 Aix en Provence (FR).

(22) Date de dépôt international: 30 mai 2000 (30.05.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(74) Mandataire: MILHARO, Emilien; Gemplus, BP 100,  
F-13881 Gémenos Cedex (FR).

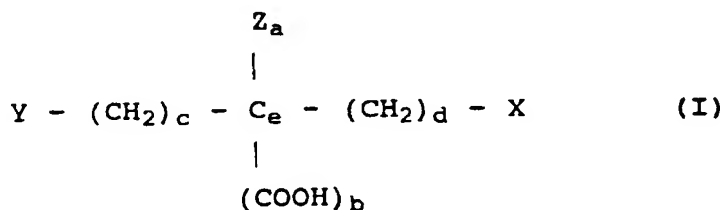
(30) Données relatives à la priorité:  
99/07552 15 juin 1999 (15.06.1999) FR

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: NOVEL LINEAR BIODEGRADABLE COPOLYMER, COMPOSITION COMPRISING SAME, USE OF SAID  
COPOLYMER AND SAID COMPOSITION

(54) Titre: NOUVEAU COPOLYMÈRE BIODEGRADABLE LINEAIRE, COMPOSITION LE COMPRENANT, UTILISA-  
TIONS DU COPOLYMÈRE ET DE LA COMPOSITION



(57) Abstract: The invention concerns a novel copolymer comprising at least two identical or different monomers, the monomer corresponding to formula (I) wherein a) when X and Y are identical or different, and represent an acid, alcohol, amine or isocyanate group, then at least two monomers have groups capable of reacting with each other when X and Y are identical, or then at least one monomer comprises groups capable of reacting with one another

when X and Y are different and, at least one of the monomers has the following characteristics:  $a \geq 1$ ;  $b \geq 2$ ;  $c + d \geq 0$ ;  $e \geq 1$ ; and Z can be OH, COOH, a  $C_1$ - $C_{18}$  alkyl, or any other non-reactive group present during the polymerisation process, the other monomers being of the same type or of formula (II):  $Y - (CH_2)_n - X$  with  $1 \leq n$ ; b) at least one monomer of each type when X and Y are identical or different, such as defined above, are combined such that the stoichiometry of the ratio X/Y, calculated to obtain a molar mass and specific end points, enable an extension of the carbon chain. The invention also concerns a composition comprising the copolymer and the uses of the copolymer and the composition.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet un nouveau copolymère comprenant au moins deux monomères identiques ou différents, correspondant à la formule (I) du monomère, dans laquelle: a) quand X et Y sont identiques ou différents, et représentent un groupement acide, alcool, amine ou isocyanate, alors au moins deux monomères ont des groupements susceptibles de réagir entre eux lorsque X et Y sont identiques, ou alors au moins un monomère comprend des groupes susceptibles de réagir entre eux quand X et Y sont différents et, au moins un des monomères possède les caractéristiques suivantes:  $a \geq 1$ ;  $b \geq 2$ ;  $c + d \geq 0$ ;  $e \geq 1$ ; et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe non réactif présent lors du processus de polymérisation, les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II):  $Y - (CH_2)_n - X$  avec  $1 \leq n$  (II); b) au moins un monomère de chaque type lorsque X et Y sont identiques ou différents, tels que définis précédemment, sont combinés de façon à ce que la stoechiométrie du rapport X/Y, calculée pour obtenir une masse molaire et des extrémités déterminées, permette un allongement de la chaîne carbonée. L'invention se rapporte également à une composition comprenant le copolymère et à des utilisations du copolymère et de la composition.



WO 00/77069 A1



DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*



NOUVEAU COPOLYMERE BIODEGRADABLE LINEAIRE,  
COMPOSITION LE COMPRENANT, UTILISATIONS DU COPOLYMERE  
ET DE LA COMPOSITION

- 5 La présente invention se rapporte à un nouveau copolymère biodégradable linéaire, à une composition comprenant le copolymère, à différentes utilisations de ce copolymère et de cette composition, et à différents objets comprenant ce copolymère.
- 10 Il est notamment déjà connu du document WO 98/40434 des polymères composites pouvant se dégrader par voie biochimique. Ces polymères sont constitués d'une part d'un premier polymère à base de monomères d'acide lactique et, d'autre part d'une résine contenant un
- 15 polymère thermoplastique, de l'amidon structuré et un agent plastifiant.
- Malheureusement de tels polymères présentent l'inconvénient majeur de présenter de faibles propriétés mécaniques et thermiques. En effet, ces
- 20 polymères donnent des produits cassants du fait d'une mauvaise résistance aux chocs et d'une transition vitreuse  $T_g$  inférieure à 80°C.
- Il est encore connu du document US 5 446 078 un mélange biodégradable de polymères synthétiques et de polymères
- 25 d'origine naturelle.
- Les polymères synthétiques utilisés dans ce mélange sont choisis parmi des plastiques non biodégradables, tels que des polyoléfines, des caoutchoucs, du chlorure de polyvinyl. Ainsi, même si la présence de polymères
- 30 naturelles permet de biodégrader les plastiques non biodégradables, la vitesse de dégradation d'un tel mélange de polymère reste encore trop lente. Ce type de matériau présente encore trop d'inconvénients vis-à-vis du respect de l'équilibre écologique de
- 35 l'environnement.

2

Enfin on connaît encore un matériau polyester aliphatique thermoplastique, le polybutylèneglycolsuccinate, obtenu à l'issu d'une réaction chimique entre des glycols et des acides dicarboxyliques aliphatiques. Ce matériau est connu sous la marque commerciale « BIONOLLE » et, est vendu par la société Showa Highpolymer CO, LTD.

Or un tel matériau présente l'inconvénient d'avoir une masse molaire très élevée.

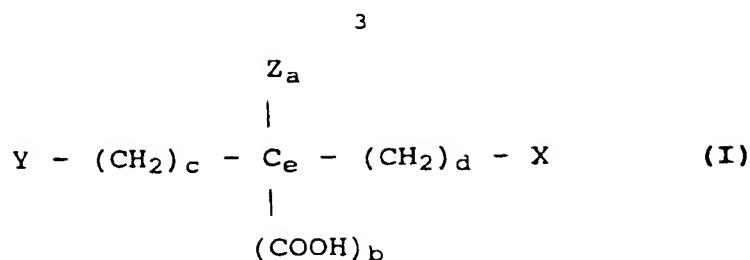
Par ailleurs, on a malheureusement déjà pu observé une diminution du caractère de biodégradabilité d'un bon nombre de matériaux connus pour l'être déjà, du fait de l'augmentation de leur masse moléculaire, de l'augmentation de l'état de cristallinité, ou encore de la réticulation importante des molécules de ces matériaux.

Cette diminution de biodégradabilité peut s'observer par exemple sur des polyesters de type semi aromatiques, et encore plus sur des polyesters aromatiques.

Les polyamides et les polyuréthanes aliphatiques présentent également des propriétés de biodégradabilité non négligables, mais qui restent encore inférieures à celles des polyesters.

Aussi il existe un besoin de disposer d'un nouveau copolymère aliphatique rapidement et parfaitement biodégradable, qui peut être obtenu facilement et, à moindre coûts, au moyen de procédés de polycondensation classiques de monomères.

L'invention a donc pour objet un nouveau copolymère comprenant au moins deux monomères identiques ou différents, la formule du monomère étant la suivante (I):



dans laquelle :

a) quand X et Y sont identiques, et représentent un  
 10 groupement acide, alcool, amine ou isocyanate,

alors au moins deux monomères ont des groupements X, Y  
 susceptibles de réagir entre eux,

15 au moins un des monomères possèdent les  
 caractéristiques suivantes :

$$a \geq 1$$

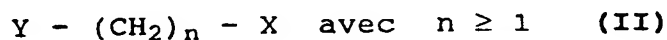
$$b \geq 1$$

$$c + d \geq 0$$

20  $e \geq 1,$

et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1 à 18  
 atomes de carbone, ou tout autre groupe non réactif  
 présent lors du processus de polymérisation,

les autres monomères étant du même type ou de formule  
 25 suivante (II) :



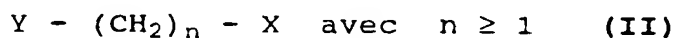
30 b) quand X et Y sont différents et représentent  
 indépendamment l'un de l'autre un groupement acide,  
 alcool, amine ou isocyanate,

alors au moins un monomère comprend des groupements X,  
 35 Y susceptibles de réagir entre eux,

au moins un des monomères possèdent les caractéristiques suivantes :

- 5                     $a \geq 1$   
                     $b \geq 1$   
                     $c + d \geq 0$   
                     $e \geq 1$  ,

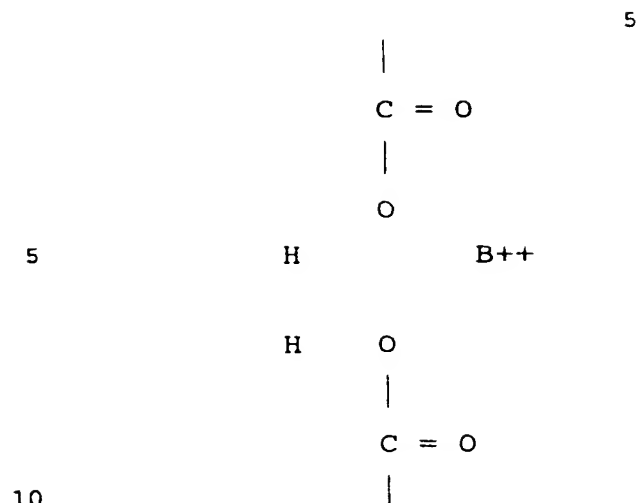
et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe non réactif  
10 présent lors du processus de polymérisation, les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II) :



15 c) au moins un monomère de chaque type lorsque X et Y sont identiques ou différents, tels que définis précédemment, sont combinés de façon à ce que la stoechiométrie du rapport X / Y, calculée pour obtenir  
20 une masse molaire et des extrémités déterminées, permette un allongement de la chaîne carbonée.

Ce nouveau copolymère présente l'avantage d'être biodégradable à 100% et de posséder plusieurs groupements OH et COOH tertiaires pendants sur toute la  
25 longueur de la chaîne carbonée. La présence des groupements tertiaires acides pendants permet de modifier les propriétés physiques du copolymère du fait de la possibilité de former des liaisons ioniques et/ou hydrogènes. Ces nouvelles liaisons lui confèrent des  
30 propriétés de réseaux plus ou moins réticulés.

Par ailleurs, les groupes acides mis en présence de cations monovalents, en encore mieux bivalents, permettent la création d'une structure ionique renforçante du type :



Enfin la présence d'oxydes, tels que MgO, lors du processus de polymérisation permet d'obtenir avec les groupements pendants du copolymère, des structures  
 15 sensiblement de même nature que celles décrites précédemment.

Les liaisons formées entre les groupements pendants du copolymère selon l'invention et les ions et/ou oxydes permettent d'avoir une structure renforcée de type  
 20 thermoplastique. Ce type de structure présente le grand avantage d'être totalement détruit lors d'une élévation en température du fait de transformations physico-chimiques.

Les liaisons ioniques et/ou hydrogènes sont par  
 25 ailleurs connues pour pouvoir être plus facilement accessibles aux bactéries qui peuvent agir plus efficacement dans le lent processus de biodégradation, alors que les liaisons covalentes, présentes dans les polymères réticulés de l'art antérieur ont, quant à  
 30 elles, une cinétique de biodégradation beaucoup plus lente, ce qui allonge d'autant la durée de dégradation. La variation des propriétés physico-chimiques du copolymère de l'invention, du fait de la création/suppression de liaisons ioniques et/ou

hydrogènes permet de l'utiliser dans des applications de nature totalement différente.

Un tel copolymère selon l'invention présente par ailleurs l'avantage d'avoir une cinétique de  
5 biodégradation accélérée lorsqu'il est mélangé à un polymère naturel du type amidon associé ou non à du gluten.

L'amidon et le gluten (constitué essentiellement d'acides aminés et d'amidon) sont connus pour leur  
10 caractère biodégradable. Ils sont encore connus pour être utilisés comme co-constituants de polymères de synthèse, et permettre ainsi une diminution du coût de revient et une augmentation de la synergie de la biodégradation de telle composition.

Enfin il est encore connu de devoir utiliser des additifs permettant de rendre chimiquement compatibles l'amidon et/ou le gluten avec un polymère synthétique. Ces additifs comprennent des groupes acides ou anhydrides. Aussi l'utilisation de polymère tel que  
20 celui de l'invention comprenant déjà des groupes COOH, et éventuellement OH, permet de réaliser des réactions chimiques de compatibilité sans aucune addition supplémentaire d'additifs de compatibilité.

Enfin un rapport stoechiométrique des monomères de  
25 départ, différent de 1/1, permet d'obtenir une gamme de copolymère final présentant différentes masses moléculaires, et par conséquent différentes viscosités. La variation chimique des extrémités de chaînes et la variation du nombre de groupes pendants sur les  
30 monomères permet d'utiliser différemment le copolymère de l'invention aussi bien par exemple comme adhésif que comme encre d'impression.

Un dernier intérêt de ce copolymère est qu'il présente un coût de revient total, nettement inférieur aux

copolymères biodégradables existant jusqu'ici. Il est d'environ de 35 à 50% inférieure en coût.

Le copolymère de l'invention est obtenu selon un procédé déjà connu en utilisant un catalyseur choisi  
5 parmi des composés du type zirconate ou titanate, tels que ceux vendus sous la dénomination commerciale « TYSOR » par DUPONT de Nemours. On peut utiliser, par exemple, le titanium acétylacétonate, le triéthanolamine titanate, le n-butyl polytitanate, le  
10 zirconate chélaté diéthylcitrate et leurs mélanges.

L'utilisation de tel catalyseur permet non seulement d'optimiser la couleur qui peut être jaunâtre, mais surtout d'hydrolyser le catalyseur à la fin de la réaction d'estérification de façon à obtenir des oxydes  
15 minéraux tels que  $TiO_2$ ,  $ZnO_2$ , qui sont inertes vis-à-vis d'une réaction de déestérification inverse qui peut subvenir dans le cas où le catalyseur reste actif.

Le procédé de polymérisation peut se faire dans un réacteur classique ou de façon plus économique en  
20 utilisant un « réacteur en couche mince », en particulier dans une extrudeuse double vis dont le rapport longueur/diamètre est calculé pour permettre de réaliser toutes les étapes de fabrication en une seule fois. En particulier, un tel réacteur permet d'ajouter  
25 l'amidon et/ou le gluten en dernier lieu avant l'inactivation du catalyseur, ce qui permet de condenser les acides aminés présents dans le gluten notamment en polyamides afin d'éviter leur dégradation ultérieure lors d'étape de transformation.

30 Ainsi les catalyseurs utilisés peuvent être aussi bien, des catalyseurs d'estérification que des catalyseurs d'amidification.

Le procédé de polymérisation peut comprendre différentes étapes qui sont l'alimentation en matières  
35 premières, le convoyage de ces matières, leur malaxage,

l'évacuation de l'eau de condensation. D'autres étapes peuvent être l'ajout d'amidon et/ou de gluten ou encore l'ajout d'additifs choisis parmi les charges, les colorants et leur mélange.

- 5 La réaction de polymérisation peut se poursuivre ultérieurement avec une étape d'élimination de l'eau résultant de la réaction de transformation des acides aminés, présents dans le gluten, en polyamides.

Le copolymère de l'invention issu de ces différentes  
10 étapes de fabrication peut ensuite être dirigé vers une étape d'extrusion/coupe, la coupe pouvant s'effectuer soit à chaud et à sec, soit dans l'eau.

Enfin une dernière étape de séchage du produit final peut être nécessaire comme ceci est connu de l'homme du  
15 métier.

La nature des vis et les valeurs de température utilisée dans un tel réacteur, ainsi que l'emplacement des différents éléments destinés à évacuer les sous-produits de réaction volatils sont déjà connus de l'art  
20 antérieur, et notamment dans la fabrication industrielle des polyesters, par exemple du type PET ou PBT.

Les quantités d'eau à éliminer sont de préférence comprises entre environ 10 et 25%, ce qui est en  
25 général facile à obtenir avec une extrudeuse double vis qui permet d'éliminer jusqu'à 40% de solvants résiduels dans la fabrication de polymères connus de l'état de la technique.

Le degré de polymérisation est réglé de manière connu.  
30 De préférence, l'un des monomères porteurs de groupes tertiaires est l'acide citrique. Les autres monomères peuvent être choisis parmi les composés de l'art antérieur, en utilisant de préférence tout type de monomère comportant au moins deux acides primaires et



au moins un groupement tertiaire choisi parmi les groupements alcools, acides, amines et leur mélange.

Les caractéristiques physico-chimiques du copolymère de l'invention peuvent orienter le choix du ou des monomères utilisés au départ, ainsi que leur concentration respective défini par axemple par la stoechiométrie, le taux de liaisons hydrogènes et/ou ioniques. Le choix du monomère peut également être fonction du coût de revient de fabrication du copolymère.

Dans la mesure où l'utilisation d'ions ou d'oxydes peut améliorer les propriétés mécaniques à froid du copolymère de l'invention, le taux de monomères comportant des groupes COOH pendants influence le taux d'ions ou d'oxydes utilisables. De façon préférée, le taux de ces composés est réglé en fonction du taux de groupement COOH pendant, tout en tenant compte du taux de liaisons hydrogènes utilisées.

Le rapport stoechiométrique COOH/(ions et/ou oxydes) du copolymère de l'invention est de préférence proche de 1.

Le taux de groupements acides pendants a une influence sur le taux d'ions ou d'oxydes à utiliser lors de la polymérisation. La variation de ces taux influence les propriétés de rigidité, de flexion ou de biodégradabilité qui sont choisies en fonction de la nature des utilisations du copolymère de l'invention.

Un autre objet de l'invention est une composition qui comprend le copolymère décrit précédemment, combiné à au moins un ion choisi parmi  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  et/ou au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de silicium.

L'ajout de composés, tels que des ions divalents, permettant la création de liaisons ioniques au sein de

la structure du copolymère permet de renforcer sa structure, comme ceci a déjà été expliqué précédemment. Le phénomène de biodégradation passe toujours par une phase d'hydrolyse. Or, les liaisons ioniques, particulièrement sensibles à ce type de dégradation, facilitent ainsi la biodégradation du copolymère de l'invention du fait de la libération de macromolécules principalement de type polyester qui se comportent de manière classique vis-à-vis des phénomènes de biodégradation.

La composition selon l'invention telle que définie précédemment peut comprendre en outre de l'amidon (linéaire ou ramifié) et/ou du gluten (amidons + acides aminés) ou tout autre type de composé pouvant réagir, tel que de la poudre de bois, des fibres de bois, des fibres de cellulose, du polyvinylalcool, de l'éthylènevinylalcool, des polyamides, des polyuréthanes, des polyacriliques fonctionnels ou compatibles, des polycarbonates, des polyméthacrylates, des polyacrylates et leurs mélanges.

Cet amidon et/ou ce gluten peut aussi être directement ajouté à la composition qui comprendrait uniquement le copolymère selon l'invention, sans aucun ion divalent ni oxydes.

Le copolymère peut être présent en une quantité allant de 50 à 100% en poids, de préférence de 60 à 90% en poids par rapport au poids total de la composition.

L'amidon et /ou le gluten peut être présent en une quantité allant de 0 à 50% en poids, de préférence de 10 à 40% en poids, et encore plus préférentiellement, et par exemple pour des applications du copolymère de haute tenue sur des objets de très faibles épaisseurs de type carte à puces, de 20 à 35% en poids par rapport au poids total de la composition. L'ajout de polyvinylalcool ou encore

d'éthylènevinylalcool peut se faire avec une faible concentration de façon à conserver des propriétés correctes de biodégradation du copolymère de l'invention.

- 5 Le copolymère selon l'invention peut présenter une masse moléculaire comprise entre environ 500 et 10.0000 en fonction du taux de conversion, de préférence entre 1000 et 40.000 et de façon encore plus préférée entre 1000 et 10000.
- 10 La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un additif choisi parmi les colorants, les charges minérales telles que l'oxyde de titane, le carbonate de calcium, les pigments, les antioxydants, les agents anti ultraviolet, et leurs mélanges.
- 15 L'additif peut être présent en une quantité connue du domaine de l'art antérieur, qui permet une bonne tenue du matériau fabriqué à base du copolymère de l'invention.

- La transition vitreuse (Tg) du copolymère de
- 20 l'invention, obtenu selon les procédés classiques, peut être de préférence subambiant. Le Tg peut être modifié par l'ajout d'ions divalents et/ou d'oxydes, par la variation des paramètres de stoechiométrie, du taux de chaque groupe pendant, du pourcentage de réticulation
- 25 ionique ou de liaisons hydrogènes. Ces différentes variations sont connues de l'art antérieur.

- L'ajout d'éléments ionisés entraîne ainsi l'ionicté importante de la composition. Cette forte ionicté permet de favoriser l'hydrolyse de la composition au
- 30 cours du temps, et par conséquent la biodégradabilité rapide du copolymère présent dans la composition.

- L'ajout de composés connus pour leur biodégradation rapide, tels que l'amidon et/ou le gluten ou d'autres du même type, renforce le caractère biodégradable de la
- 35 composition de l'invention et donc du copolymère à la

condition que le degré de substitution de telles molécules est inférieur ou égal à 2,2.

Deux autres objets de l'invention sont une utilisation du copolymère selon l'invention comme adhésif, et une utilisation comme encre d'impression.

Enfin l'invention a encore pour objet une utilisation de la composition comme adhésif et une utilisation comme encre d'impression. Le copolymère peut présenter un degré de polymérisation allant d'environ 5 à 25 lorsqu'il est utilisé dans des compositions adhésives, et un degré de polymérisation allant d'environ 3 à 20 lorsqu'il est utilisé dans des compositions d'impression selon la nature et la composition des autres éléments de la composition.

L'invention porte également sur une carte à puces à contact, sans contact ou comprenant les deux à la fois, sur les assimilés aux cartes à puces comportant un corps support comprenant le copolymère tel que défini précédemment.

L'invention a encore pour objet une étiquette électronique et sur un jouet comprenant le copolymère tel que défini précédemment.

Enfin un dernier objet de l'invention est une feuille support imperméable comportant le copolymère tel que défini précédemment. L'impression de telle feuille support est réalisée par les procédés classiques dans le domaine des cartes à puces.

Les cartes à puces peuvent être obtenues au moyen de procédés par injection, extrusion ou lamination classiques. Les jouets peuvent être obtenus par moulage ou extrusion classiques.

Les exemples de composition qui suivent sont donnés uniquement à titre indicatif et ne sont nullement limitatifs vis-à-vis de l'invention.

Les valeurs numériques sont données en nombre de moles.

Dans chaque exemple, la concentration en catalyseur est de 0,1% du nombre total de moles.

5

**EXEMPLE 1 : (art antérieur)**

	- Acide citrique	0
	- Acide succinique	1
10	- Butane diol	1

Les rapports stoechiométriques acide succinique/acide citrique et COOH/OH sont respectivement de 100/0 et de 1.

15 Le mélange des composés initiaux est chauffé à environ 200°C pendant environ 3 heures. Ce mélange passe progressivement de l'incolore à un trouble prononcé.

Le mélange est ensuite tiré sous vide pendant environ une heure de façon à évacuer l'eau formée en cours de  
20 réaction. Le produit final se solidifie au cours du temps sous forme d'un composé solide homogène, de couleur blanchâtre et dont le point de fusion mesuré par analyse enthalpique différentielle est d'environ 109-110°C avec un épaulement à environ 105°C.

25 L'enthalpie de fusion est d'environ de 68 J/g et la cristallisation s'effectue aux environ de 74°C.

Le produit est soluble à 3 % dans l'hexafluoroisopropanol (HFIP), et reste sous forme de blocs en dissolution dans l'acétone en proportion de  
30 50/50.

Seules les faibles masses molaires semblent solubles dans le THF.

Le produit issu de cet exemple présente une transition vitreuse de rupture de liaisons hydrogènes pas, ou peu  
35 visible.

**EXEMPLE 2 : (invention)**

- |                    |     |
|--------------------|-----|
| - Acide succinique | 0,9 |
| - Acide citrique   | 0,1 |
| 5 - Butane diol    | 1   |

Les rapports stoechiométriques acide succinique/acide citrique et COOH/OH sont respectivement de 90/10 et de 1.

10

On utilise le même mode opératoire que dans l'exemple 1. Le produit obtenu est de couleur légèrement plus jaunâtre que celui de l'exemple 1, mais se présente sous la forme d'un solide homogène dont le point de fusion est d'environ 102-103°C.

15

Le produit est soluble à 3% dans l'HFIP, mais se dissout en proportion plus importante dans l'acétone. On obtient une solution blanchâtre.

20

Le produit issu de cet exemple montre une transition de rupture de liaisons hydrogènes comprise entre 80° et 100°C juste avant la fusion.

25

**EXEMPLE 3 : (invention)**

- |                    |   |
|--------------------|---|
| - Acide citrique   | 1 |
| - Acide succinique | 0 |
| - Butane diol      | 1 |

30

Les rapports stoechiométriques acide succinique/acide citrique et COOH/OH sont respectivement de 0/100 et de 1.

15

On utilise le même mode opératoire que dans les exemples précédents. Le produit final est beaucoup plus jaunâtre du fait des interactions existant entre l'acide citrique et le titanate de nButyl.

- 5 Le polymère est beaucoup plus visqueux. Contrairement aux deux produits issus des exemples précédents, le polymère se solidifie immédiatement. Il ne présente aucun point de fusion dans la zone ambiante à ? ? ?°C contrairement aux deux autres précédents.
- 10 Sa solubilité dans l'HFIP est identique à celle des deux autres. Le mélange 50/50 dans l'acétone donne très rapidement une solubilisation partielle, avec un aspect gélifié. Le produit se dissout totalement lorsqu'on augmente la quantité d'acétone.

15

Le produit issu de cet exemple ne présente pas de fusion dans les zones de produits des exemples précédents, mais une transition de rupture de liaisons hydrogènes comprise entre 100° et 170°C avec un maximum

20 à 130°C.

- En conclusions de ces trois exemples, les paramètres de solubilité d'un polysuccinate de butane diol (exemple 1) sont totalement modifiées par l'introduction d'acide
- 25 citrique. Le comportement du produit final (exemple 3) est caractéristique d'un produit « réticulé » par des liaisons hydrogènes [COOH ----- OH tertiaire], ces liaisons se rompant en phase solvant diluée.
- Ceci est confirmé par l'absence de point de fusion
- 30 (exemple 3) et par la diminution du point de fusion dans l'exemple 2.

Les produits issus de ces trois exemples présentent un Tg subambiant.

- En fonction du pourcentage d'acide citrique introduit,
- 35 on assiste à une fusion partielle des chaînes de

16

succinate de plus en plus basse, mais à une réticulation physique de plus en plus forte par des liaisons hydrogènes, ainsi qu'à la diminution progressive de la valeur de l'enthalpie de fusion.

- 5 La disparition du point de fusion se situe aux alentours d'une composition comprenant environ :

- |                    |         |          |
|--------------------|---------|----------|
| - acide succinique | 0,2 mol | (14,75g) |
| - acide citrique   | 0,2 mol | (24g)    |
| 10 - butane diol   | 0,4 mol | (22,5g)  |

Pour les produits issus des trois exemples précédents, on constate, sur les spectres infra-rouge, un pic ester important. La présence des groupes COOH et OH (3500 à 15 3000cm<sup>-1</sup>) est très importante dans le produit de l'exemple 3, moins importante dans le produit de l'exemple 2 et très faible dans le produit de l'exemple 1.

Ceci prouve que l'acide citrique ne réagit pas au moyen 20 de ses fonctions COOH et OH tertiaires, mais uniquement grâce à ses fonctions COOH primaires.

Exemple 4 : (invention)

- |                     |      |
|---------------------|------|
| 25 - Acide citrique | 0,28 |
| - Acide succinique  | 0,72 |
| - Butane diol       | 1    |

30

Exemple 5 : (invention)

- |                    |     |
|--------------------|-----|
| - Acide citrique   | 0,5 |
| - Acide succinique | 0,5 |
| 35 - Butane diol   | 1   |



La composition des exemples 4 et 5 ne présente pas de point de fusion.

5

**EXEMPLE 6 : (invention)**

- copolymère 75%
- gluten 25%

10

Dans ce mélange on constate une parfaite compatibilité entre le polymère et le gluten du fait de la présence des groupements COOH et OH pendants.

Cette composition de couleur blanchâtre présente un point de fusion à environ 103°C.

15

**EXEMPLE 7 : (invention)**

- copolymère 75%
- amidon linéaire 25%

20

Dans ce mélange on constate une parfaite compatibilité entre le polymère et le gluten du fait de la présence des groupements COOH et OH pendants.

Cette composition de couleur blanchâtre présente un point de fusion à environ 103°C.

25

**MISE EN EVIDENCE DES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU COPOLYMERE DE L'INVENTION**

Cinq manipulations ont été effectuées, en utilisant l'acide citrique et l'acide succinique en proportions variables, dans un rapport stoechiométrique  $\text{COOH}_{\text{total}}/\text{OH}$  égale à 1, et auquel on a ajouté du butane diol.

35

Le tableau I ci-après rassemble les proportions molaires de chacun des constituants de départ des cinq exemples précédents :

Exemples	Acide citrique	Acide Succinique	Butane diol	Stoechiométrie
1	0	1	1	1/1
2	0,1	0,9	1	1/1
3	0,28	0,72	1	1/1
4	0,5	0,5	1	1/1
5	1	0	1	1/1

5

Tableau I

Le but de cette étude est de réaliser les spectres infra-rouge de l'acide citrique, de l'acide succinique et des polymères résultant de chaque manipulations.

10

Les copolymères issus de chaque exemple sont tous obtenus selon le même mode opératoire suivant :

On introduit dans un tube en verre les différents monomères et le catalyseur. On place l'ensemble sous azote et sous agitation, on chauffe le mélange à 200°C pendant 3 heures, puis on applique le vide pendant 1 heure à 200°C.

15

On peut remarquer que la prise en masse du produit final est d'autant plus rapide que la concentration en acide citrique est élevée.

20

- la figure 1 représente le spectre Infra-rouge de l'acide succinique pur sur une pastille de KBr,
- la figure 2 représente le spectre Infra-rouge de l'acide citrique pur,

25

- la figure 3 représente le spectre Infra-rouge du butane diol,
- la figure 4 représente le spectre Infra-rouge du catalyseur, le titanium IV butoxyde,
- 5 - la figure 5 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 1,
- la figure 6 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 2 ,
- la figure 7 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 3,
- 10 - la figure 8 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 4,
- la figure 9 représente le spectre Infra-rouge de l'exemple 5,
- 15 - la figure 10 représente les droites obtenues après calcul de l'intensité des convoluées dans la zone  $2800-3600\text{cm}^{-1}$ ,
- la figure 11 représente la courbe obtenue à partir des calculs effectués sur les bandes situées dans la zone  $1700-1800\text{cm}^{-1}$ ,
- 20 - la figure 12 représente la courbe obtenue par analyse enthalpique différentielle du produit de l'exemple 1,
- la figure 13 représente la courbe obtenue par analyse enthalpique différentielle du produit de l'exemple 2,
- 25 - la figure 14 représente la courbe obtenue par analyse enthalpique différentielle des produits des exemples 3, 4 et 5.
- 30 La figure 1 montre la présence des bandes suivantes :
  - une bande acide désignée par la référence générale 1a dédoublée à  $1700-1720\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison  $\text{C}=\text{O}$ ,

20

- plusieurs bandes OH 2a libres et liées entre 3000 et  $3600\text{cm}^{-1}$ ,
- des bandes caractéristiques 3 de groupements alcools et C=O situées à 1200, 1300,  $1420\text{cm}^{-1}$
- 5 et leurs harmoniques correspondantes à 2500,  $2600\text{cm}^{-1}$ , etc..

La figure 2 montre la présence des bandes suivantes :

- 10 - une bande acide 1b beaucoup plus large que celle de l'acide succinique à  $1730-1735\text{cm}^{-1}$  avec deux épaulements vers  $1680\text{cm}^{-1}$  et vers  $2000\text{cm}^{-1}$ . Ceci démontre la présence de très fortes liaisons hydrogènes,
- 15 - une bande OH 2b libre et liée entre 3000 et  $3600\text{cm}^{-1}$  beaucoup plus intense du fait de la présence des groupes pendants COOH et OH (tertiaires),
- des bandes CH<sub>2</sub> 4 broyée dans la bande OH,
- d'autres bandes 5 beaucoup plus confuses (sous
- 20 forme de massif) liées sans doute à la présence correspondante de liaisons hydrogènes.

Les figures 5 à 9 montre l'évolution des bandes suivantes en fonction de la concentration de chaque

25 constituants:

- la bande OH liée augmente en intensité avec la concentration en acide citrique,
- la bande ester/acide est difficilement
- 30 interprétable quoique très nette. La définition devient beaucoup plus claire lorsqu'on examine les bandes dans les zones concentrées telles que  $2800-3600\text{cm}^{-1}$  et  $1700-1800\text{cm}^{-1}$ .

21  
a) Dans la zone  $2800-3000\text{cm}^{-1}$ , on remarque une augmentation très nette des groupes OH liés par rapport aux groupes  $\text{CH}_2$ , et en particulier par rapport aux groupes  $\text{CH}_2$  symétriques du butane diol dont la concentration reste constante dans chaque exemple.

b) Dans la zone  $1700-1800\text{cm}^{-1}$ , la différenciation des esters et des acides est plus nette :

- 10 - il existe un pic acide 6 dédoublé très net à  $1715-1720\text{cm}^{-1}$  correspondant à l'acide succinique, pour les produits des exemples 1, 2 et 3, qui est à peine perceptible pour le produit de l'exemple 4 et qui disparaît pour l'exemple 5,
- 15 - il existe un pic ester + acide 7 qui augmente entre les exemples 3, 2 et 1, alors que pour les exemples 3, 4 et 5 l'intensité de ce pic reste constante du fait de la saturation maximale. A saturation égale, on constate  
20 toutefois un élargissement des bandes esters en fonction de la concentration en acide citrique.

Différents calculs ont été faits pour les bandes  $2800-3000\text{cm}^{-1}$  et  $1700-1800\text{cm}^{-1}$  pour déterminer l'intensité des pics OH, COOH et  $\text{CH}_2$ . Les bandes étant saturées, le calcul s'est fait sur les rapports des demi-longueurs de bande.

30

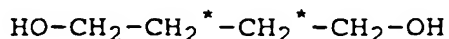
I - Etude des spectres infra-rouge dans le domaine  $2800-3600\text{cm}^{-1}$

Cette étude permet de distinguer de larges bandes  
35 superposées correspondants aux groupements OH,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$

22

et COOH (libres et liés par les liaisons hydrogènes) ainsi que de larges bandes CH<sub>2</sub> symétriques et assymétriques.

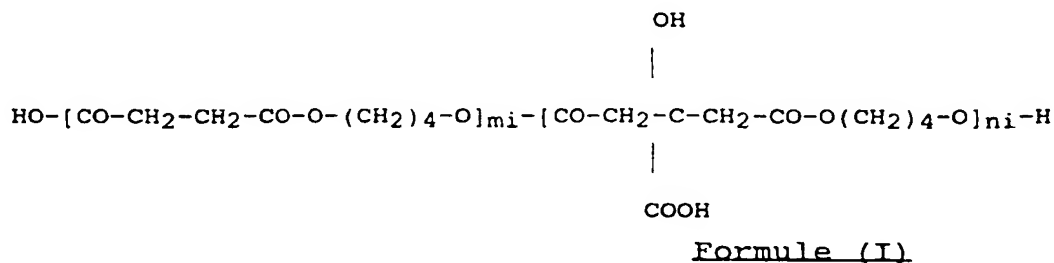
Les seuls bandes CH<sub>2</sub> symétriques, que possède le système, sont celles du butane diol repérés par des astérisques (\*) sur la formule ci-après :



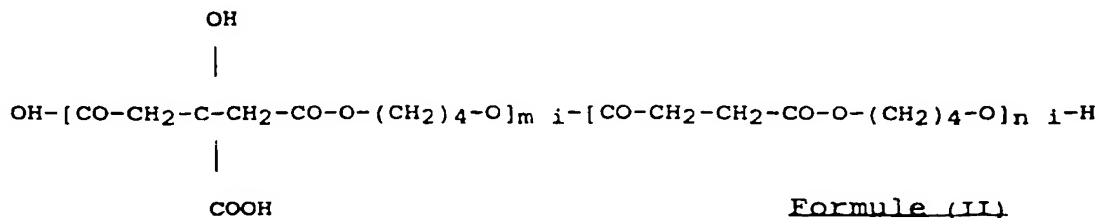
Le butane diol étant dans chaque exemple toujours en quantité égale, il sert ainsi de référence interne.

Lorsqu'on examine la structure du composé final formé par polycondensation, plusieurs cas peuvent se présenter en fonction de la cinétique de réaction et du rapport entre chaque constituant.

Le copolymère peut être représenté par la formule générale suivante (I) dans le cas d'un excès en acide succinique avec une stoechiométrie strictement égale à 1 :



Ou par la formule (II) dans le cas d'un excès en acide citrique avec une stoechiométrie strictement égale à 1 :



On peut noter la présence d'une extrémité acide et d'une extrémité alcool, l'extrémité acide pouvant varier sur un monomère en fonction du rapport entre les  
5 deux acides. Le nombre d'extrémités citrique et succinique est fixé par la règle de proportionalité, le nombre d'extrémités alcool étant égal au nombre total d'extrémités acide pour une stoechiométrie idéale égale à 1. Cette règle peut être modifiée si la réactivité  
10 des deux groupements acides est différentes. En effet, le monomère qui réagit le plus vite a moins de chance de trouver ses extrémités en bout de chaîne même s'il est présent en excès. De même, suivant l'allongement de la chaîne de l'acide le plus réactif, la stoechiométrie  
15 peut changer en cours de réaction de polymérisation et on peut obtenir deux extrémités de nature identique, acide principalement.

Ainsi partant de ce principe et si l'on considère le  
20 mécanisme de polycondensation, on peut appeler «  $N_0$  », le nombre de molécules acide total (et par conséquent le nombre de molécules alcool total) introduit initialement, «  $2N_0$  », le nombre de groupements de chaque type, et «  $N$  », le nombre de groupements  
25 résiduels en fin de réaction.

«  $N$  » peut être pair ou impair selon que les extrémités sont constituées d'un groupe acide et d'un groupe alcool, de deux groupes acides ou encore de deux groupes alcools.

30

On obtient alors les tableaux II et III ci-après :

35

24

<u>Initial</u>	Ac. Citri- -que	Ac. Succi- -nique	Butane diol	Total CH <sub>2</sub>	Total Acide	Total Alcool	Total Ester
Extrémi- tés acides	$2N_0 \times$	$2N_0(1-x)$	-	-	$2N_0$	-	-
Extrémi- tés alcool	-	-	$2N_0$	-	-	$2N_0$	-
Acide pendant	$N_0 \times$	-	-	-	$N_0 \times$	-	-
Alcool pendant	$N_0 \times$	-	-	-	-	$N_0 \times$	-
Esters	-	-	-	-	-	-	-
CH <sub>2</sub>	-	-	-	$2 N_0$	-	-	-
Total				$2 N_0$	$2N_0+N_0 \times$	$2N_0+N_0 \times$	0

Tableau II

<u>Final</u>	Ac. Citri- -que	Ac. Succi- -nique	Butane diol	Total CH <sub>2</sub>	Total Acide	Total Alcool	Total Ester
Extrémi- tés acide	$N \times$	$N(1-x)$	-	-	$N$	-	-
Extrémi- tés alcool	-	-	$N$	-	-	$N$	-
Acide Pendant	$N_0 \times$	-	-	-	$N_0 \times$	-	-
Alcool Pendant	$N_0 \times$	-	-	-	-	$N_0 \times$	-
Ester	-	-	-	-	-	-	$2N_0-N$
CH <sub>2</sub>	-	-	$2 N_0$	$2 N_0$	-	-	-
Total				$2N_0$	$N+N_0 \times$	$N+N_0 \times$	$2N_0-N$

Tableau III



En spectroscopie infra-rouge, chaque groupement acide possède sa « marque » qui permet de l'identifier des autres. Cette identification est établie à l'aide de la constante «  $\epsilon$  ». L'intensité de la bande de ce groupement est déterminée par la formule générale suivante :

$$I = \epsilon e [c]$$

Où «  $\epsilon$  » est la constante d'un groupement acide précis, «  $e$  » est l'épaisseur du film analysé et  $[c]$  la concentration en groupe acide.

Pour les groupes acies et alcools présents dans la zone  $2800-3600\text{cm}^{-1}$ , le rapport des hauteurs ou des largeurs de pics de convolées donne les formules suivantes :

$$I_{\text{COOH}} = \epsilon_1 e [\text{COOH}]_{\text{e.c.}} + \epsilon_3 e [\text{COOH}]_{\text{pendant}} + \epsilon_2 e [\text{COOH}]_{\text{e.s.}}$$

$$I_{\text{OH}} = \epsilon_2' e [\text{OH}]_{\text{e.a.}} + \epsilon_4 e [\text{OH}]_{\text{pendant}}$$

$$I_{\text{CH}_2} = \epsilon_0 e [\text{CH}_2]$$

Où « e.c. » signifie extrémité citrique, « e.s. » extrémité succinique et « e.a. » extrémité alcool.

Le calcul des rapports donne :

$$I_{\text{COOH}}/I_{\text{CH}_2} = (\epsilon_1 N_X + \epsilon_2 N(1-X) + \epsilon_3 N_O X) / \epsilon_0 (2N_O)$$

26

$$I_{OH} / I_{CH_2} = (\epsilon'_1 N + \epsilon_4 N_0 x) / \epsilon_0 (2N_0)$$

Soit

$$I_{COOH}/I_{CH_2} = [(\epsilon_1 - \epsilon_2) / DP_n 2\epsilon_0] x + (\epsilon_2 / DP_n 2\epsilon_0)$$

$$5 \quad I_{OH}/I_{CH_2} = \epsilon'_2 N / 2\epsilon_0 N_0 + \epsilon_4 x / 2\epsilon_0 = \epsilon'_2 / 2\epsilon_0$$

Le degré de polymérisation «  $DP_n$  » est donné par la formule suivante:

$$10 \quad DP_n = 1/f (1/1-\alpha) \text{ où } \alpha \text{ est le degré de conversion, et } f \text{ la fonctionnalité des réactifs.}$$

$\alpha$  est défini par :  $\alpha = [\text{ester}]/\text{nombre de groupes}$

$$\text{soit } \alpha = (2N_0 - N)/2N_0 = 1 - N/2N_0$$

$$15 \quad \text{soit } 1 - \alpha = N/2N_0$$

Si on suppose  $f = 2$  alors

$$DP_n = N_0/N$$

20 Ceci conduit à :

$$I_{COOH}/I_{CH_2} = [(\epsilon_1 - \epsilon_2)/DP_n 2\epsilon_0 + \epsilon_0 / 2\epsilon_0] x + \epsilon_2 / DP_n 2\epsilon_0$$

(courbe A)

$$I_{OH}/I_{CH_2} = \epsilon_4 x / 2\epsilon_0 = \epsilon'_2 DP_n / 2\epsilon_0 \quad (\text{courbe B})$$

25

Les courbes A et B sont représentées sur la figure 10.  
 Dans le cas où il existe une extrémité acide et une extrémité alcool ayant chacune une réactivité identique, les courbes des rapports d'intensité des convoluées devraient être des droites tracées en  
 30 fonction du taux d'acide citrique dans les acides totaux.

Dans le cas où un des groupements acides ou alcool pendants réagiraient, la fonctionnalité ne serait plus de 2 mais serait fonction de  $x$ , auquel cas les courbes ne seraient plus des droites.

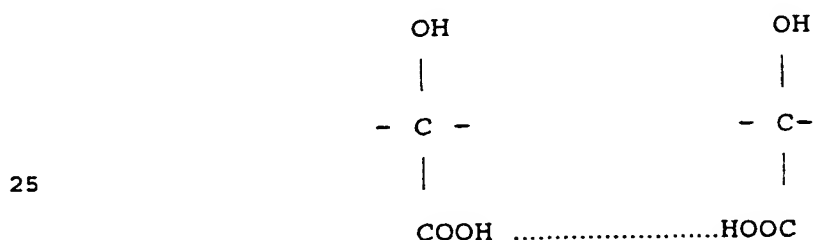
- 5 Dans le cas où les deux extrémités sont acides, la pente du rapport  $I_{\text{COOH}}/I_{\text{CH}_2}$  change, alors que la droite correspondant à  $I_{\text{OH}}/I_{\text{CH}_2} = \epsilon_4 x / 2\epsilon_0$  passe par l'origine.

- 10 On peut noter que ces courbes sont deux droites, la courbe B passant par l'origine aux variations de  $DP_n$  et aux incertitudes de calculs près.

Ceci laisse supposer que  $DP_n$  est toujours relativement identique à lui-même, c'est donc une constante, sauf si les rapports  $(\epsilon_1 - \epsilon_2)/\epsilon_0$  et  $\epsilon_1/\epsilon_0$  sont très différents.

- 15 Dans ce cas de très fortes variations de  $DP_n$  pourraient conduire à de très faibles variations de pente, c'est le cas si  $(\epsilon_1 - \epsilon_2)/\epsilon_0$  et  $\epsilon_1/\epsilon_0$  sont très petits.

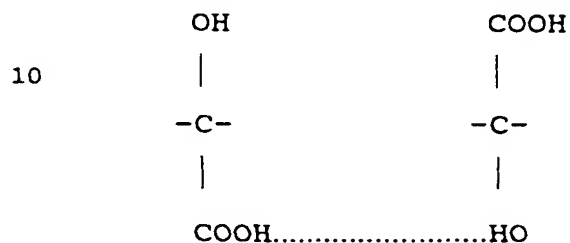
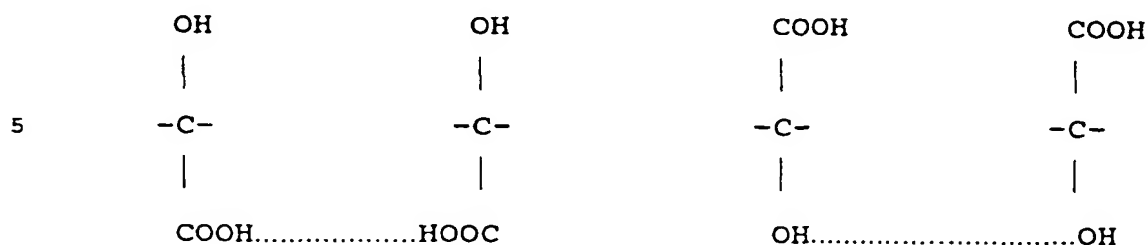
- 20 Les liaisons hydrogènes sont principalement du type suivant :



Ceci explique le pourcentage élevé des groupements OH libres à faible taux d'acide citrique, ainsi que les liaisons OH .....OH.

30

Avec un taux croissant d'acide citrique, trois types de liaisons hydrogènes coexistent statistiquement. Ces liaisons sont les suivantes :



15 La présence de ces trois types de liaisons explique le déplacement des pics en fonction du taux d'acide citrique et des bandes « parasites » telles que celles situées à  $1800\text{cm}^{-1}$  correspondant à une liaison COOH.....HOOC explicitées ci-après.

20

Compte tenu des droites A et B obtenues sur la figure 10, on peut supposer que  $\epsilon_4 = \epsilon_2 = \epsilon_1 = \epsilon_3$   
Ce qui donne les formules mathématiques suivantes :

25  $I_{\text{COOH}}/I_{\text{CH}_2} = \epsilon_3 x / 2\epsilon_0 + \epsilon_2 \text{DP}_n / 2\epsilon_0$  et,

$$I_{\text{OHTotal}}/I_{\text{CH}_2} = \epsilon_3 x / 2\epsilon_0$$

Donnant  $I_{\text{OHlié}}/I_{\text{CH}_2} = \epsilon_3(1-\alpha) x / 2 \epsilon_0$ , et

$$I_{\text{OHlibre}}/I_{\text{CH}_2} = \epsilon_3 \alpha x / 2\epsilon_0$$

30 Où  $\alpha$  représente le pourcentage de groupements OH libres.

Tout ceci est validé par le fait que le point  $x = 0$  de la courbe  $IOH/ICH_2$  se situe sur la courbe  $I_{COOH}/ICH_2$  et par le fait que ces deux courbes sont linéaires.

- 5 Ainsi on peut noter que le nombre de groupements  $COOH$  et  $OH$  reste identique en rapport, aux extrémités près, et, que les groupements  $OH$  et  $COOH$  pendants ne réagissent pas lors de la réaction d'estérification.

10 II - Etude des spectres infra-rouge dans le domaine 1700-1800cm<sup>-1</sup>

On utilise ici les demi largeurs de bande.

- 15 On a pu noter que l'acide citrique (figure 2) donne une bande à  $1730\text{cm}^{-1}$  et une autre bande à  $1640\text{cm}^{-1}$ , et que l'acide succinique donne deux bandes relativement rapprochées à  $1705-1715\text{cm}^{-1}$ .
- 20 On suppose une représentation où la bande est dédoublée en une partie gauche et une partie droite, la partie gauche correspondant à l'acide citrique et aux esters, et la partie droite à la superposition des esters, de l'acide citrique tertiaire, de l'acide citrique
- 25 primaire et de l'acide succinique primaire.

Si  $r$  représente le rapport de demi largeur droite sur la demi largeur gauche,  $r$  peut être défini par la formule suivante

30 
$$r = \frac{dl \text{ ester } \epsilon_1 + dl \text{ ac.cit.tert. } \epsilon_2 + dl \text{ ac.ext. } \epsilon}{dl \text{ ester } \epsilon_1 + dl \text{ ac.cit. tert. } \epsilon_2}$$

où :

- 35 - «  $d\text{lester}$  » est la demi largeur de bande de l'ester,

30

- « dl ac.cit.tert. » est la demi largeur de bande de l'acide citrique tertiaire,
- « dl ac.ext. » est la demi largeur de bande des acides aux extrémités de chaîne.

5

L'extrémité de chaîne est définie par N groupes répartis en  $Nx + N(1-x)$ , où  $Nx$  correspond à l'acide citrique et  $N(1-x)$  à l'acide succinique.

Les esters sont définis par  $2N_0 - N$ , si on suppose que les esters sont à valeurs égales.

10

L'acide citrique pendant est défini par  $N_0x$ .

On peut donc écrire que :

$$r-1 = 2 (\varepsilon_3 Nx + \varepsilon_4 N(1-x)) / (\varepsilon_1 (2N_0 - N) + \varepsilon_2 N_0 x)$$

15 soit  $r-1 = 2 (\varepsilon_4 N + (\varepsilon_3 - \varepsilon_4) Nx) / (\varepsilon_1 (2N_0 - N) + \varepsilon_2 N_0 x)$

Le degré de conversion  $\alpha$  est défini par le rapport esters créés/acides initialement présents.

$$\text{Soit } \alpha = (2N_0 - N) / 2N_0$$

20

et le degré de polymérisation peut s'écrire :

$$DP_n = 1/f (1 / (1-\alpha)) = 2 N_0 / 2N = N_0 / N$$

25 L'équation  $r-1$  devient alors la suivante :

$$r-1 = 2(\varepsilon_3 - \varepsilon_4)N / \varepsilon_2 N_0 [(\varepsilon_4 / (\varepsilon_3 - \varepsilon_4)) + x] / ((\varepsilon_1 / \varepsilon_2) (2 - N/N_0) + x)$$

soit encore

30  $r-1 = (2(\varepsilon_3 - \varepsilon_4) / \varepsilon_2 DP_n) / [(\varepsilon_4 / (\varepsilon_3 - \varepsilon_4)) + x] / ((\varepsilon_1 / \varepsilon_2) (2 - 1/DP_n) + x]$

La courbe r-1 définie en fonction du rapport moles d'acide citrique/moles d'acide total est représentée sur la figure 11.

5 Par conséquent la relation est bien du type  $(a+x)/(b+x)$ . Elle est représentée sur la figure 11.  
En conclusion, l'étude infra-rouge démontre les points suivants :

- 10 a) la polycondensation s'effectue de manière linéaire quelque soit le taux d'acide citrique au départ,
- b) le taux d'acide citrique est élevé en proportion avec la force des liaisons hydrogènes (les groupements COOH et OH sont très rapidement liés),
- c) les valeurs de degré de polymérisation  $DP_n$  semblent  
15 proches, et cependant les calculs peuvent conduire à de très fortes variations de valeurs de  $DP_n$  pour de faible variations de rapport I, et ceci en fonction des valeurs de  $\epsilon$ ,
- d) la solubilité des produits passe par un optimum aux  
20 environs de 28%.

#### ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

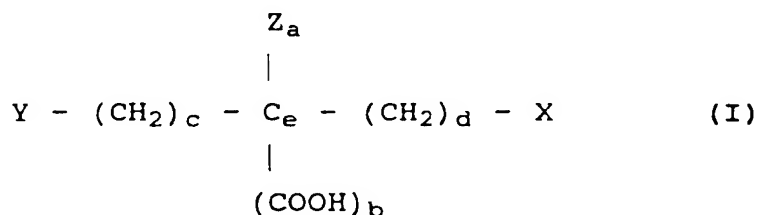
Cette analyse permet de constater la disparition  
25 progressive du pic de fusion avec l'augmentation progressive de la concentration en acide citrique entre chaque exemple 1 à 5.

Le comportement thermique des copolymères de chaque exemple peut être rapproché de celui des copolymères du  
30 type éthylène-vinylalcool où le pic de fusion disparaît lorsque la concentration en vinylalcool augmente, le polyvinylalcool ne fondant pas.

Le comportement thermique de ces polymères rappelle également celui des blocks copolymères.

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Copolymère comprenant au moins deux monomères identiques ou différents, la formule du monomère étant la suivante (I):



dans laquelle :

- a) quand X et Y sont identiques, et  
représentent un groupement acide, alcool,  
15 amine ou isocyanate,

alors au moins deux monomères ont des  
groupements susceptibles de réagir entre eux,  
et,

20 au moins un des monomères possède les  
caractéristiques suivantes :

$$a \geq 1$$

$$b \geq 1$$

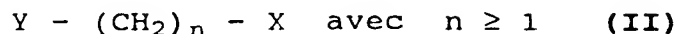
$$c + d \geq 0$$

$$e \geq 1$$

25 et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1  
à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe  
non réactif présent lors du processus de  
30 polymérisation,



les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II) :



5

b) quand X et Y sont différents et représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement acide, alcool, amine ou isocyanate,

10

alors au moins un monomère comprend des groupes susceptibles de réagir entre eux, et

15

au moins un des monomères possède les caractéristiques suivantes :

$$a \geq 1$$

$$b \geq 1$$

20

$$c + d \geq 0$$

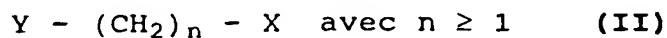
$$e \geq 1$$

et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe non réactif présent lors du processus de polymérisation,

25

les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II) :

30



35

c) au moins un monomère de chaque type lorsque X et Y sont identiques ou différents, tels que définis précédemment, sont combinés de façon à ce que la stoechiométrie du

rapport X / Y, calculée pour obtenir une masse molaire et des extrémités déterminées, permette un allongement de la chaîne carbonée.

5

2. Copolymère selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'un des monomères est de l'acide citrique.

10

3. Composition comprenant au moins un copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2 et au moins un ion choisi parmi  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  et/ou au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de silicium de façon à renforcer la structure interne du polymère et, donner ainsi une composition thermoréversible.

15

20

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre du gluten et/ou de l'amidon.

25

5. Composition comprenant au moins un copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2, du gluten et/ou de l'amidon.

30

6. Composition selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisée en ce que le copolymère est présent en une quantité allant de 50 à 100% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 60 à 90%.

35

7. Composition selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce que l'amidon et/ou le gluten est présent en une quantité allant de 0

à 50% en poids, de préférence de 10 à 40% en poids, et encore plus préférentiellement de 20 à 35% en poids par rapport au poids total de la composition.

5

8. Composition selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les colorants, les charges minérales telles que l'oxyde de titane, le carbonate de calcium, les pigments, les antioxydants, les agents anti ultraviolet, et leurs mélanges.
9. Utilisation du copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2 comme adhésif.
10. Utilisation du copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2 comme encre d'impression.
11. Utilisation de la composition telle que définie selon l'une des revendications 3 à 10 comme adhésif.
12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que le copolymère présente un degré de polymérisation allant d'environ 5 à 25.
13. Utilisation de la composition telle que définie selon l'une des revendications 3 à 10 comme encre d'impression.
14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que copolymère présente un

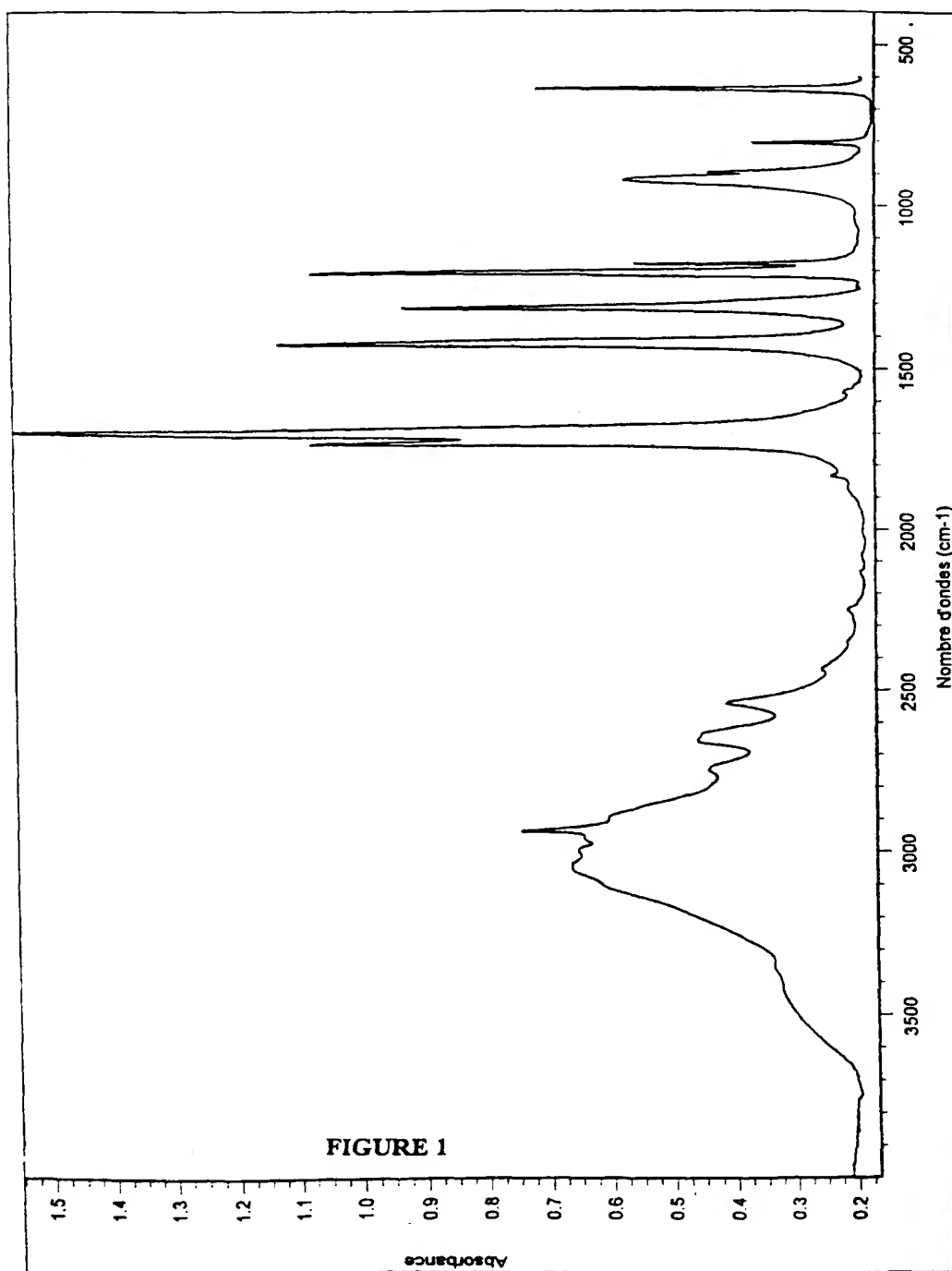
degré de polymérisation allant d'environ 3 à 20.

5 15. Carte à puce ou assimilés comportant un corps support comprenant le copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2.

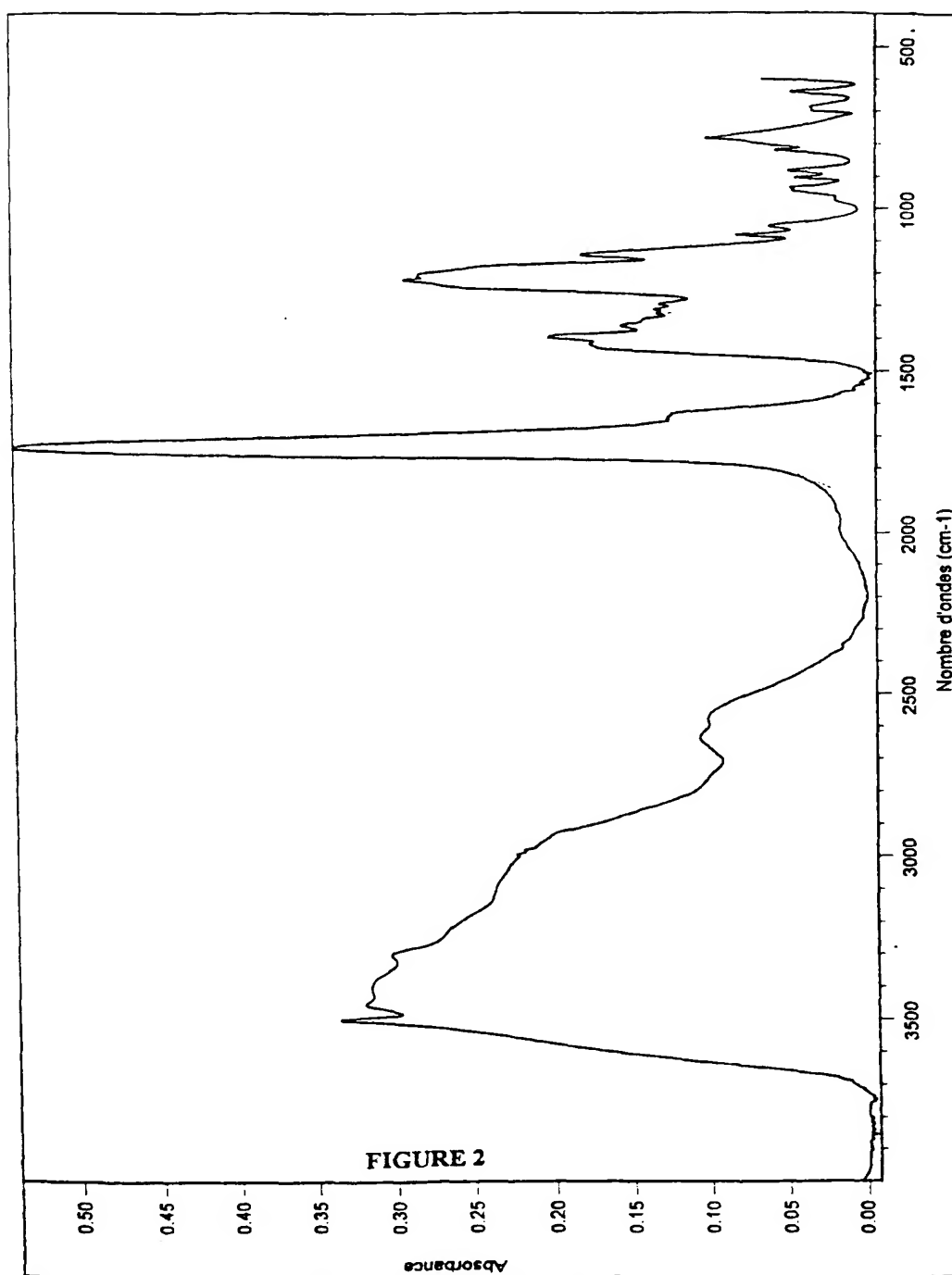
10 16. Etiquette électronique comportant un support comprenant le copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2.

15 17. Feuille support imprimable comportant le copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2.

18. Jouet comprenant le copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2.

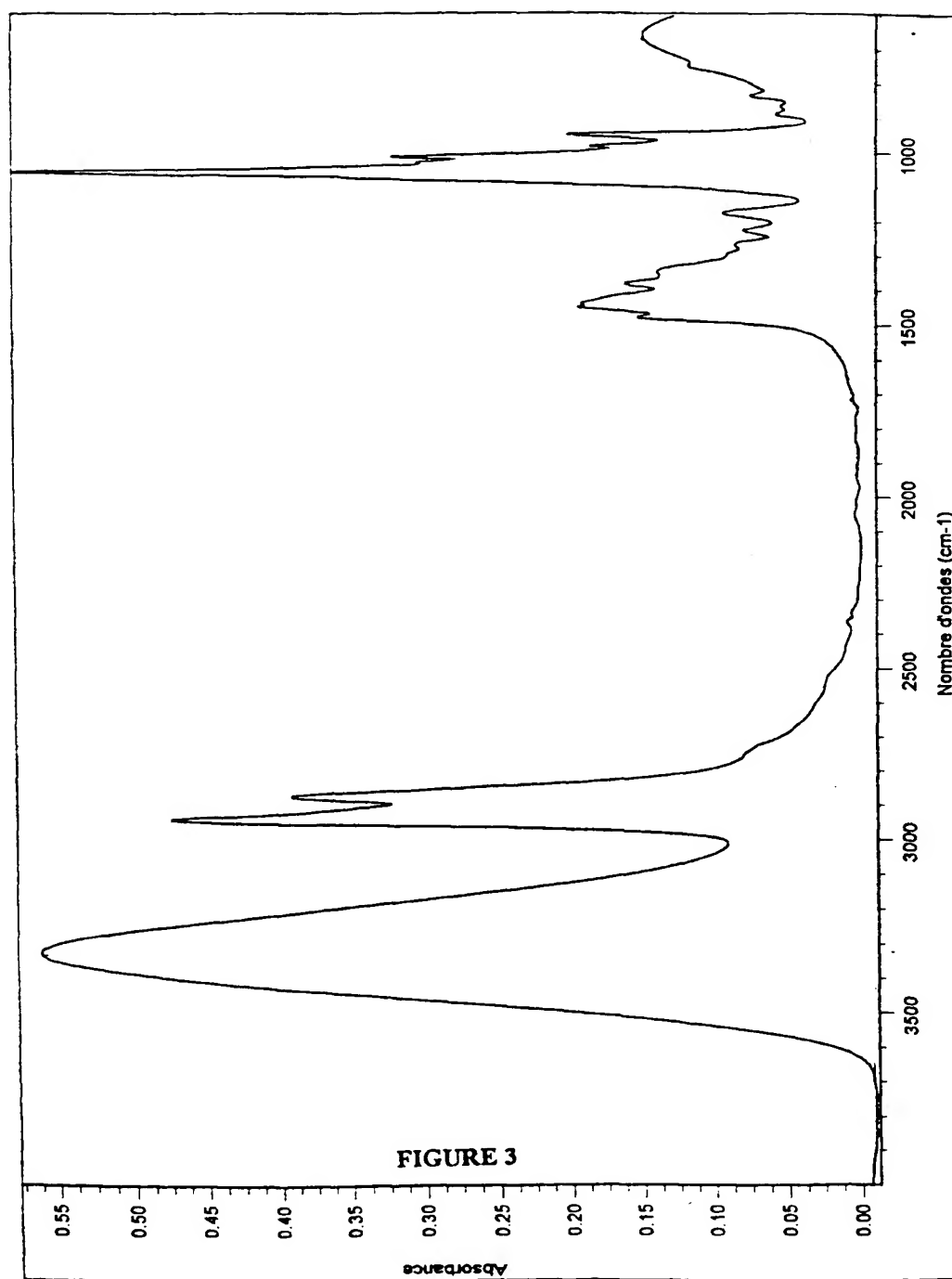




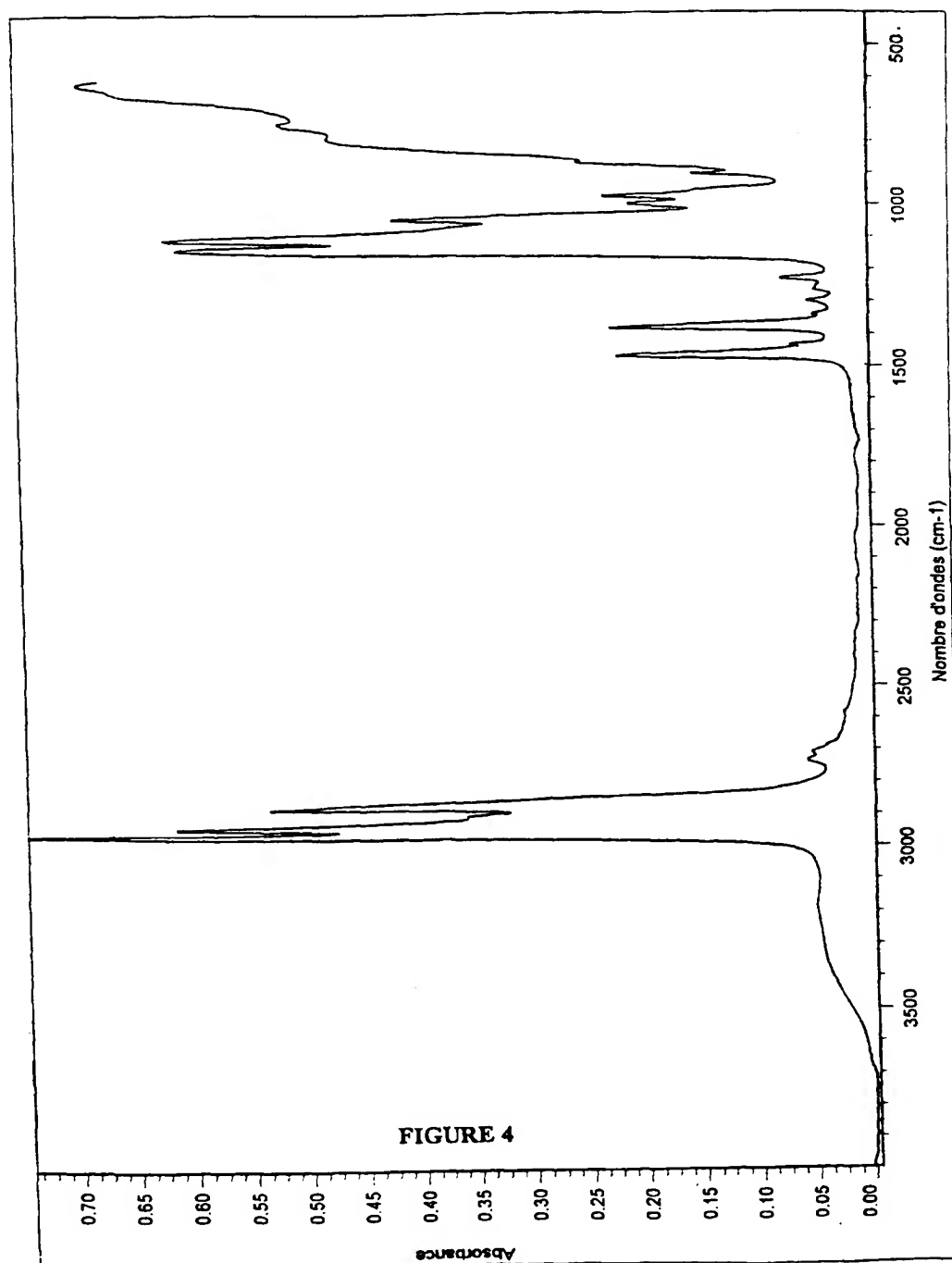




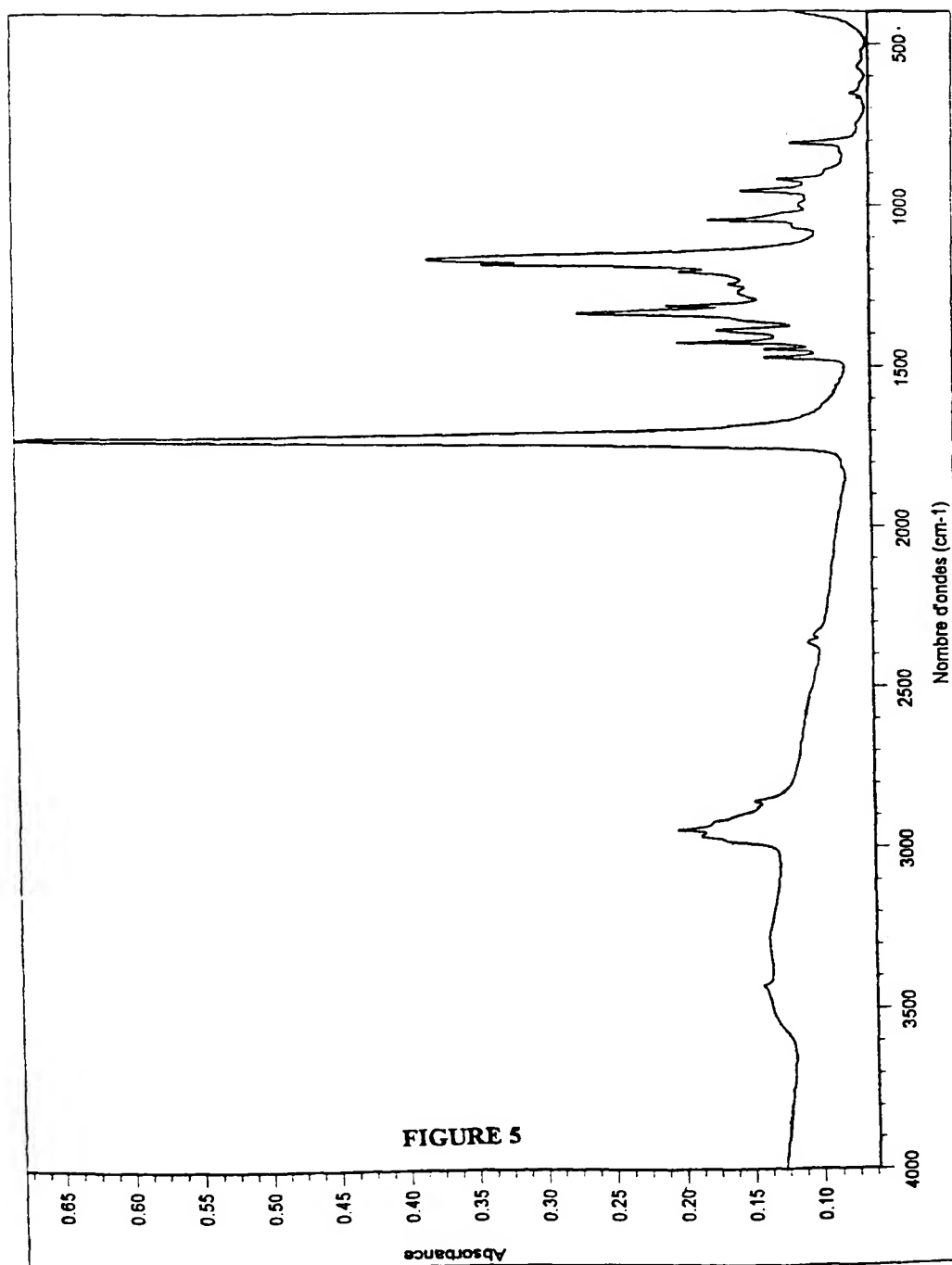




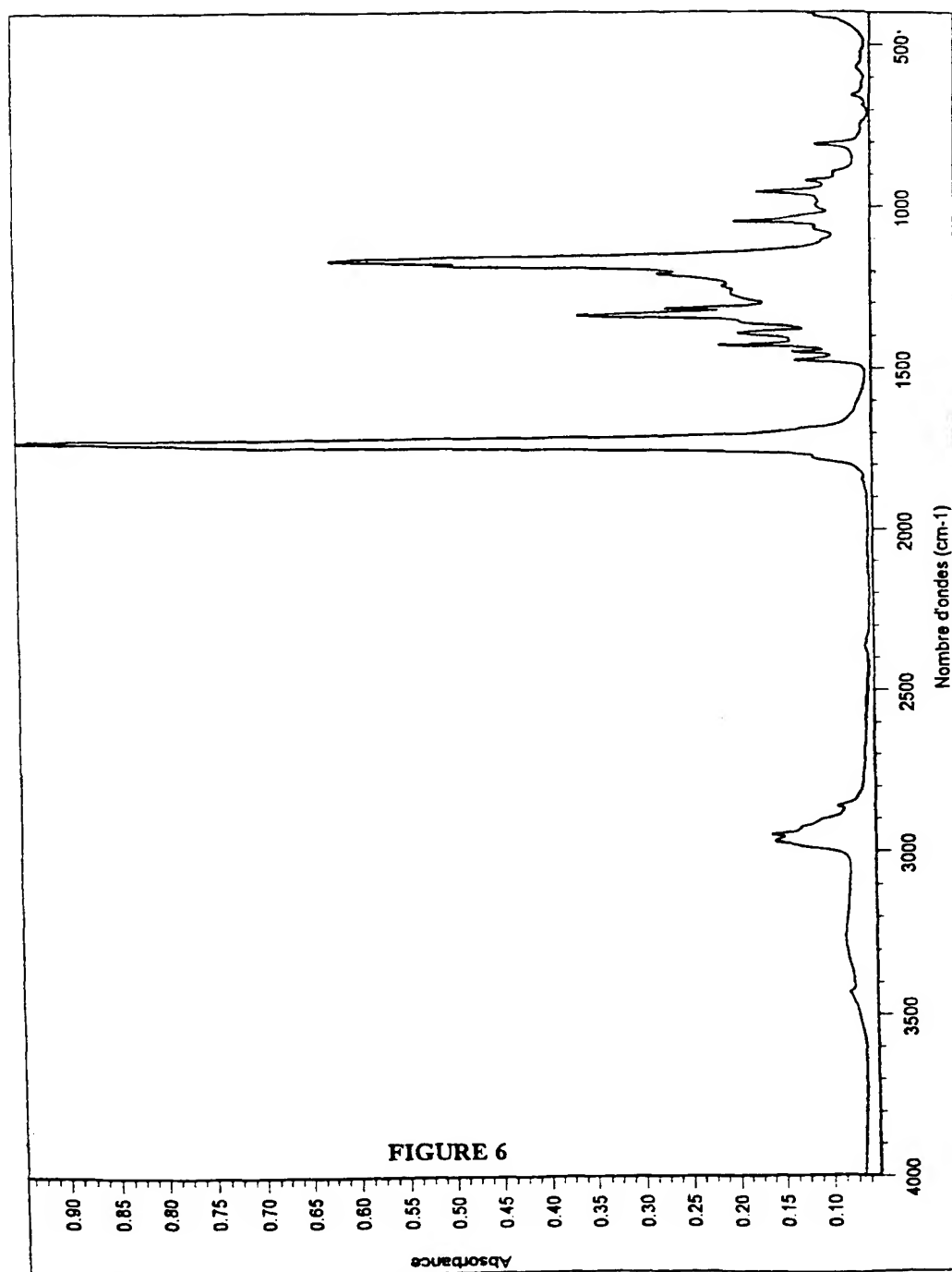






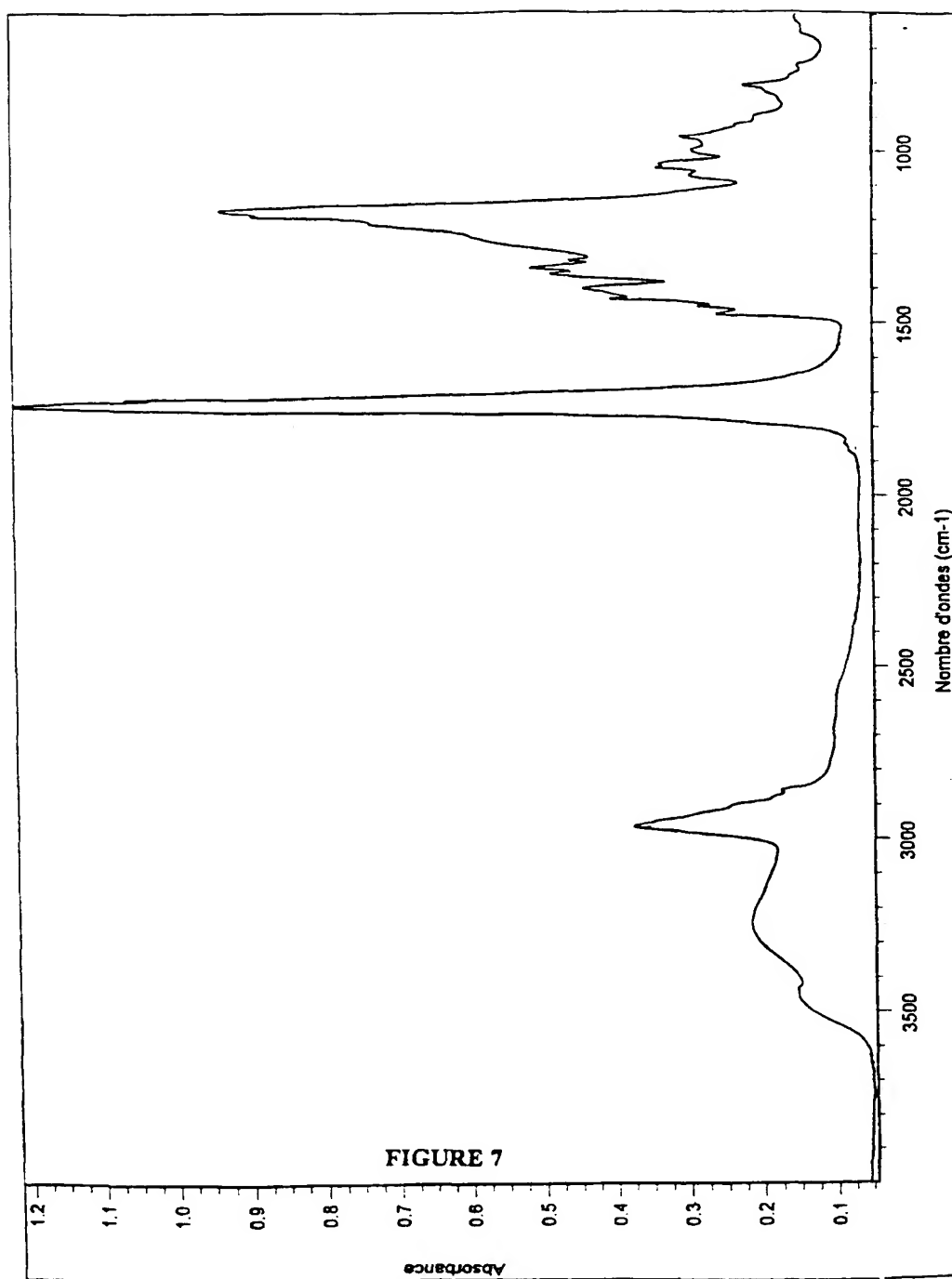




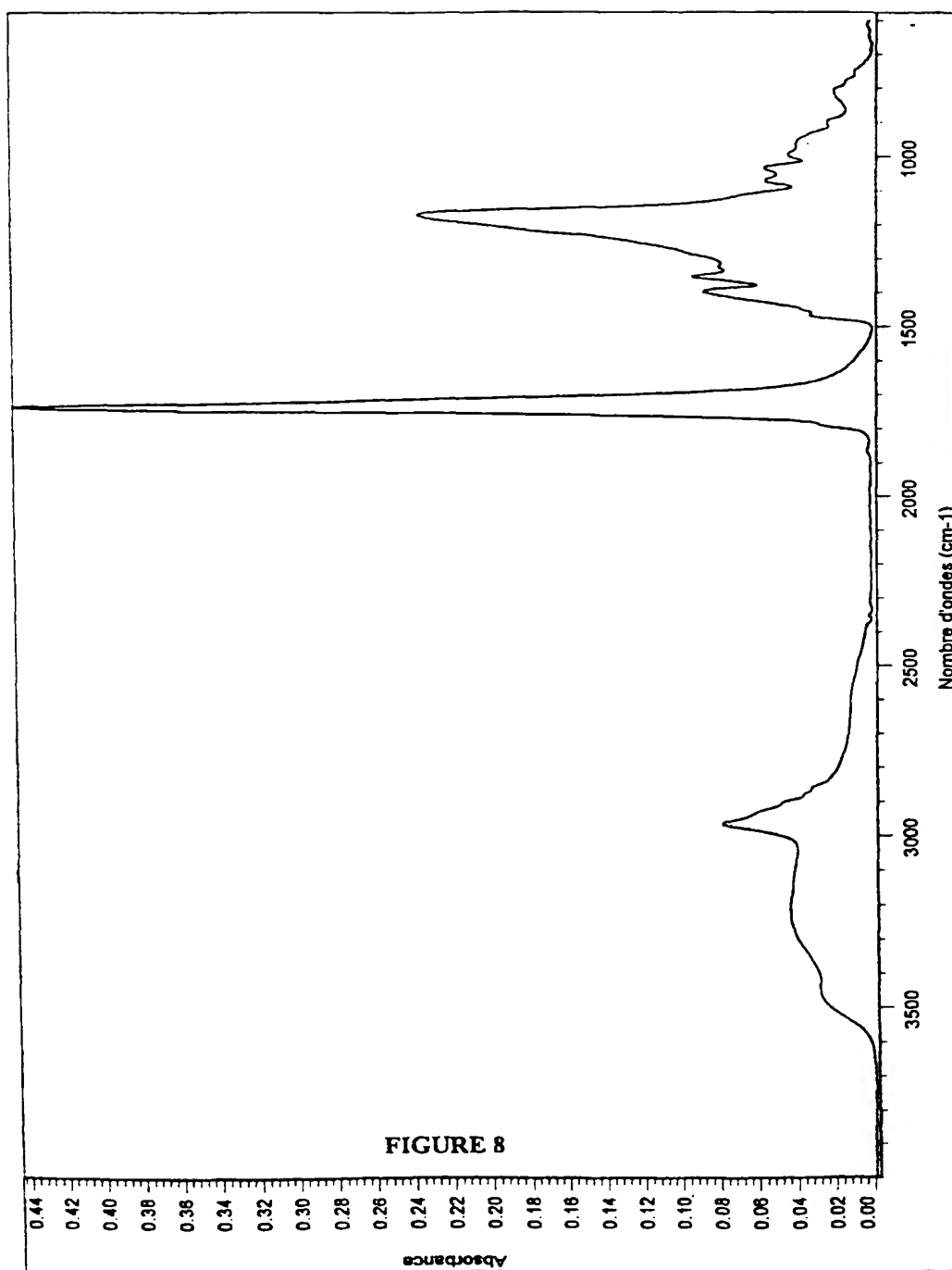




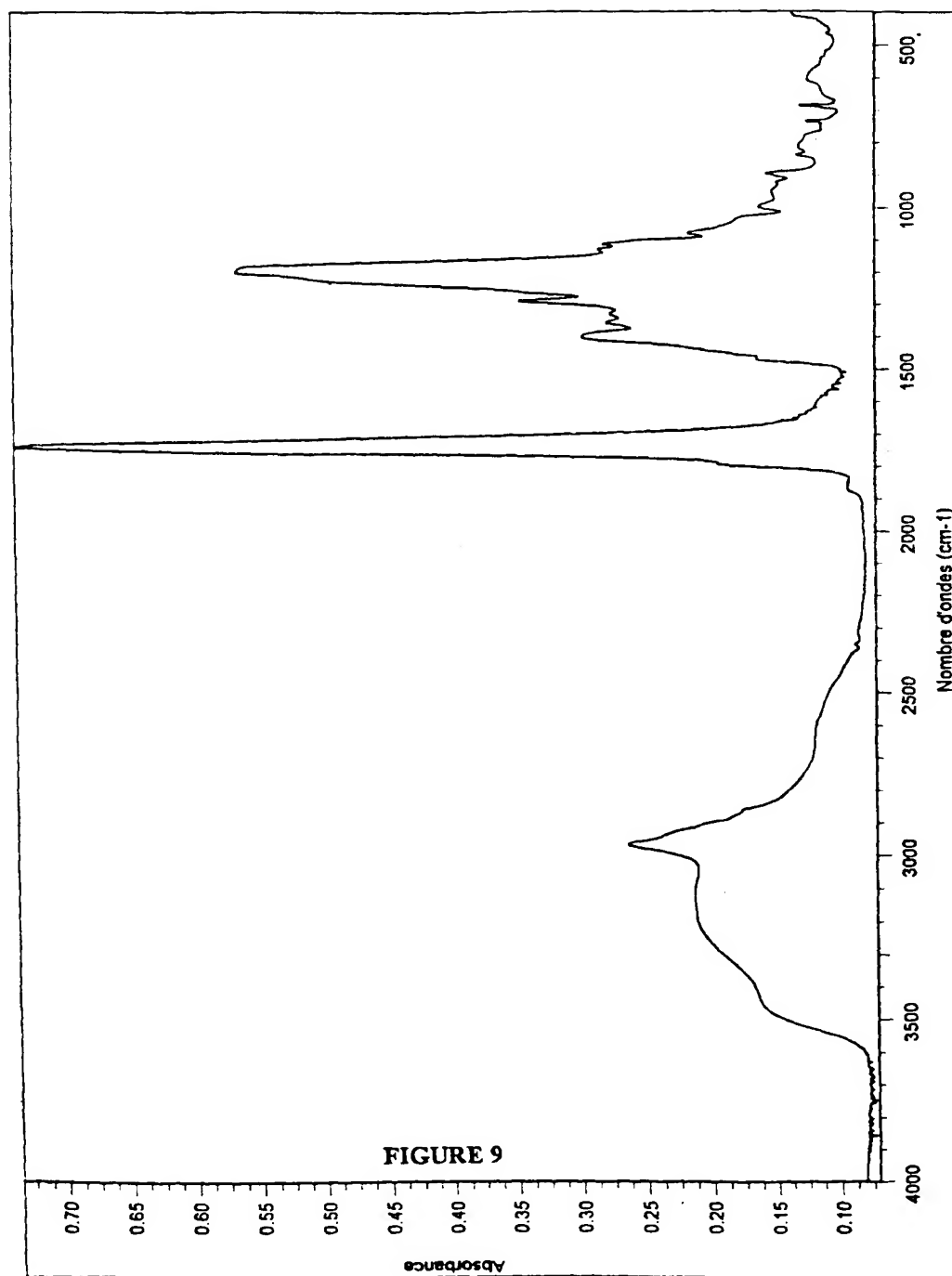




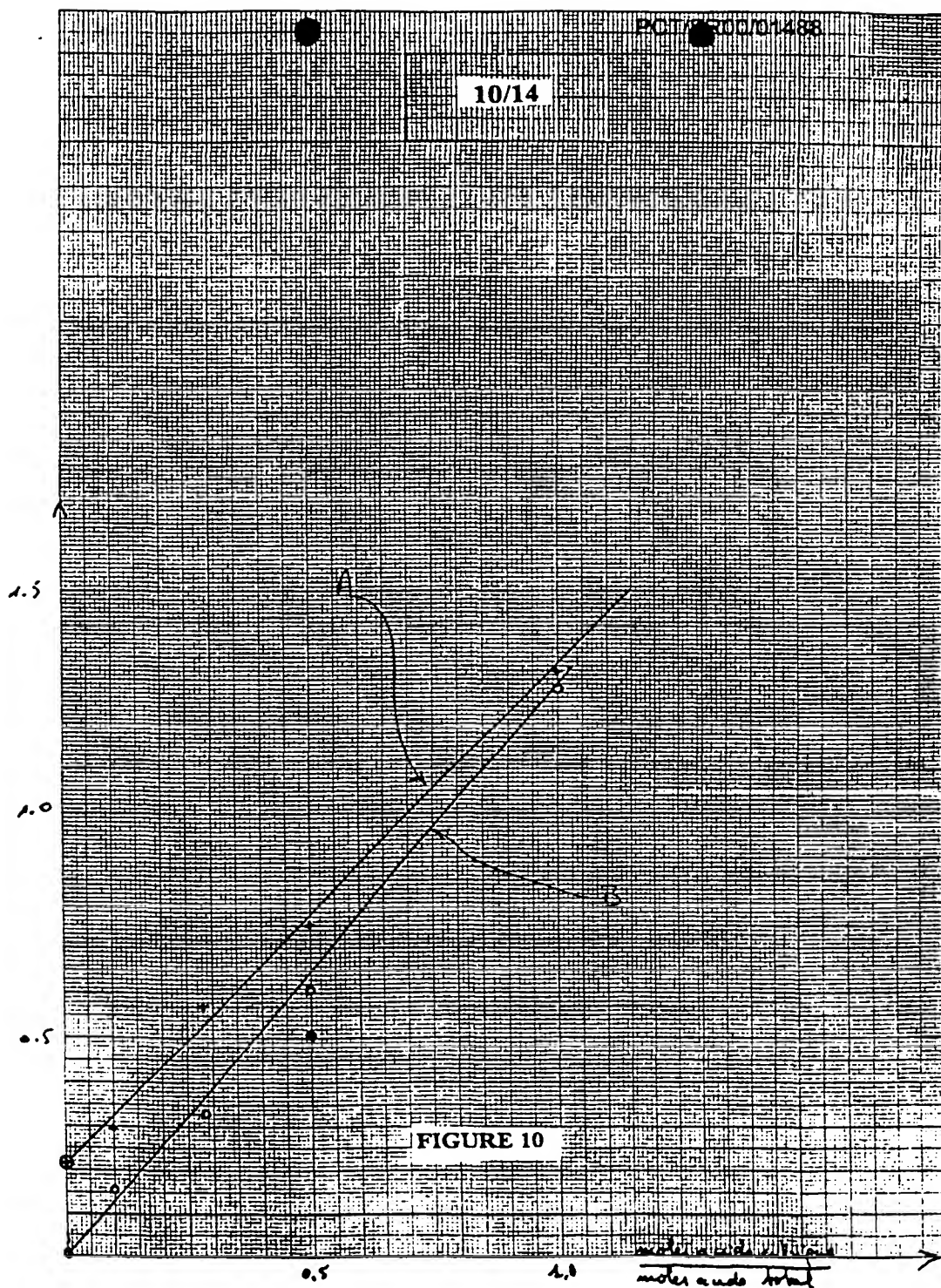






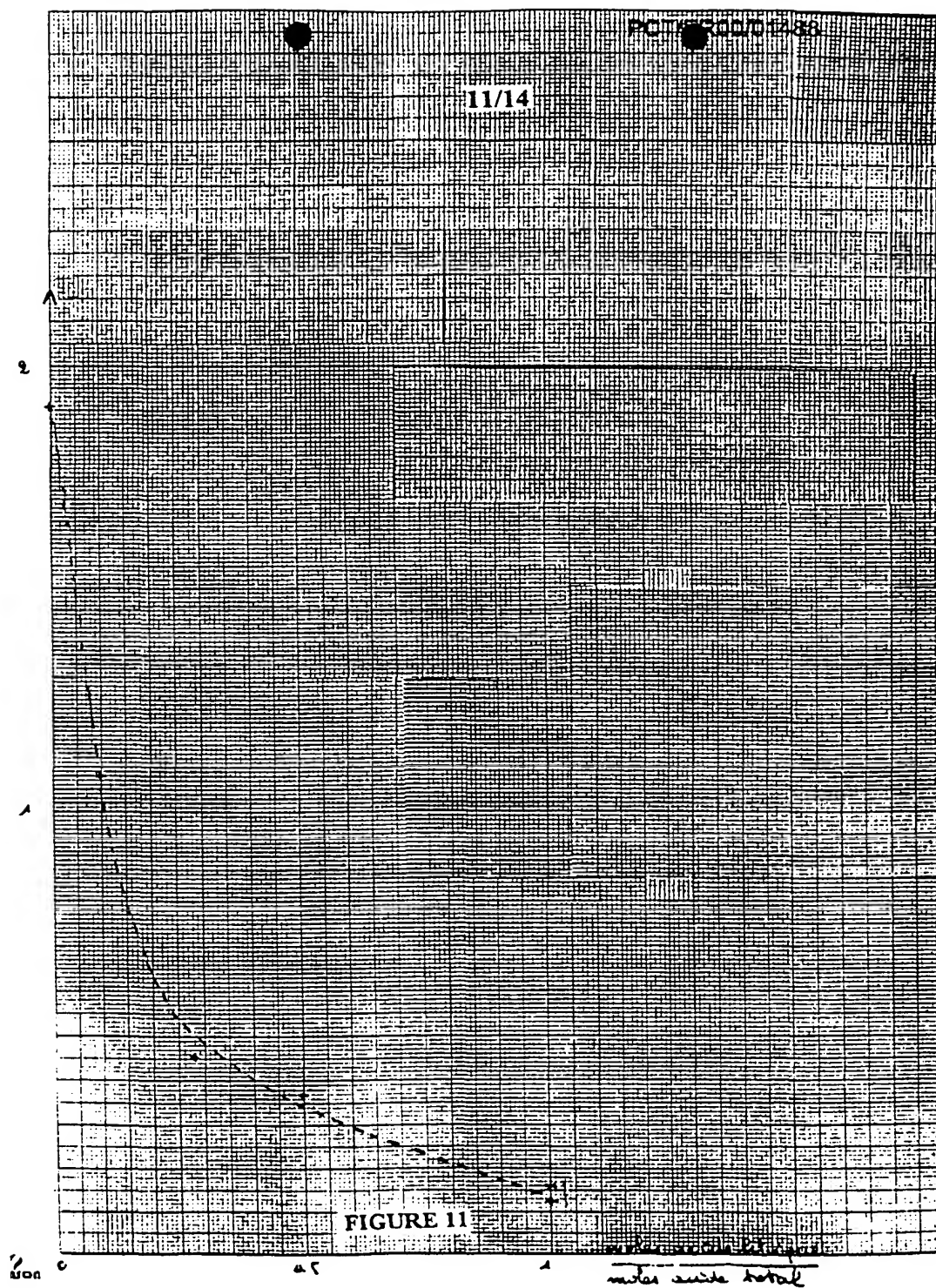




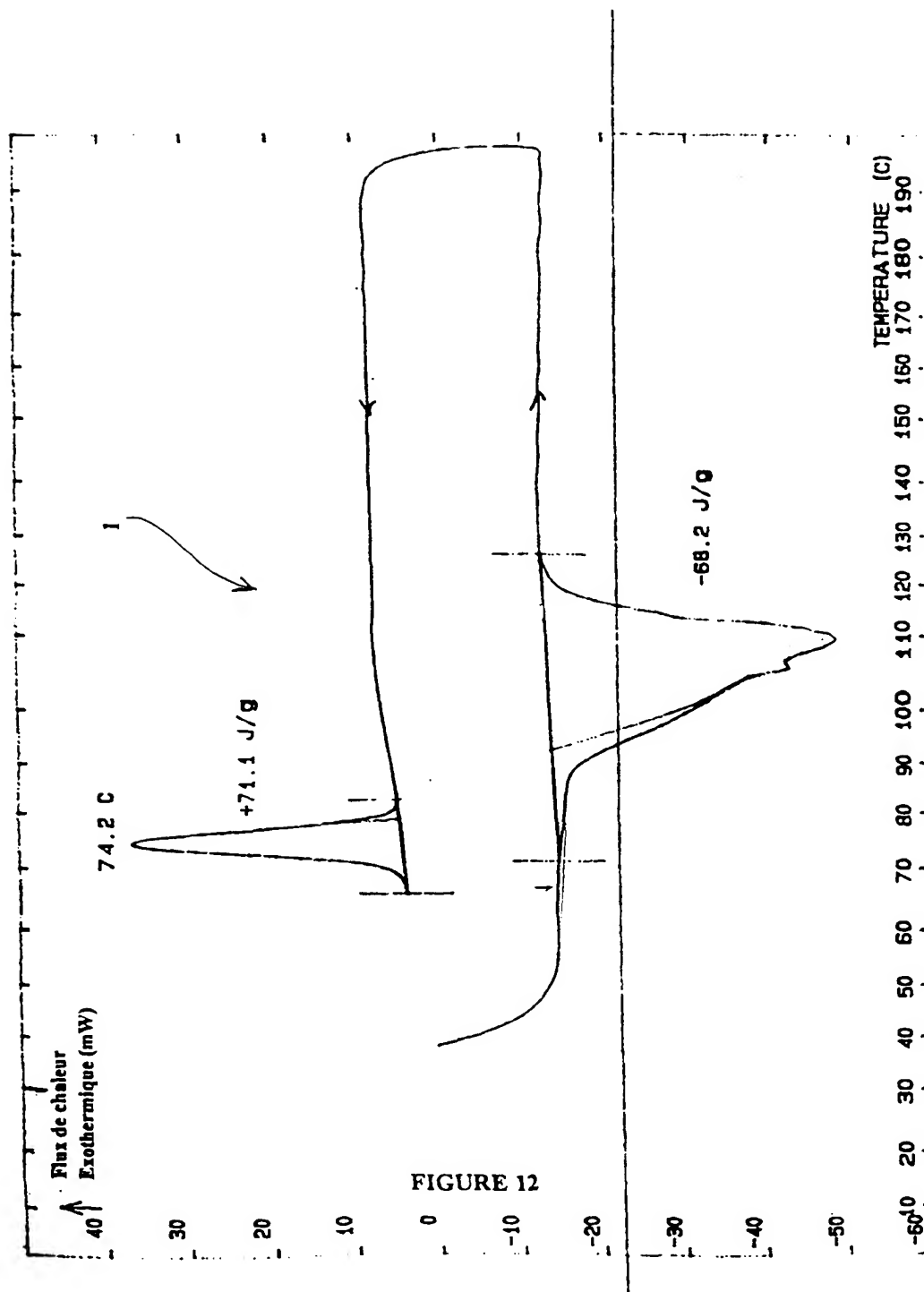




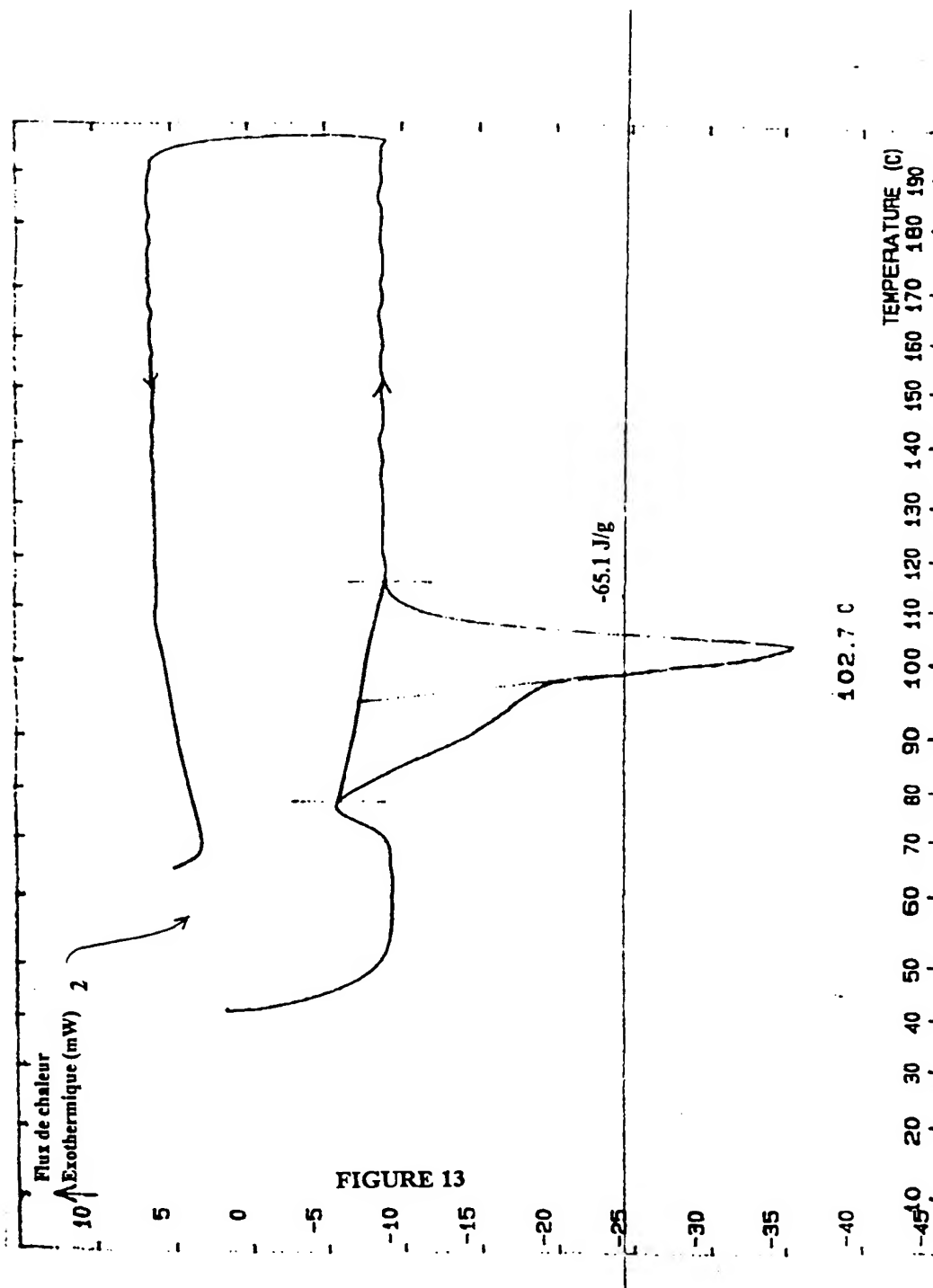














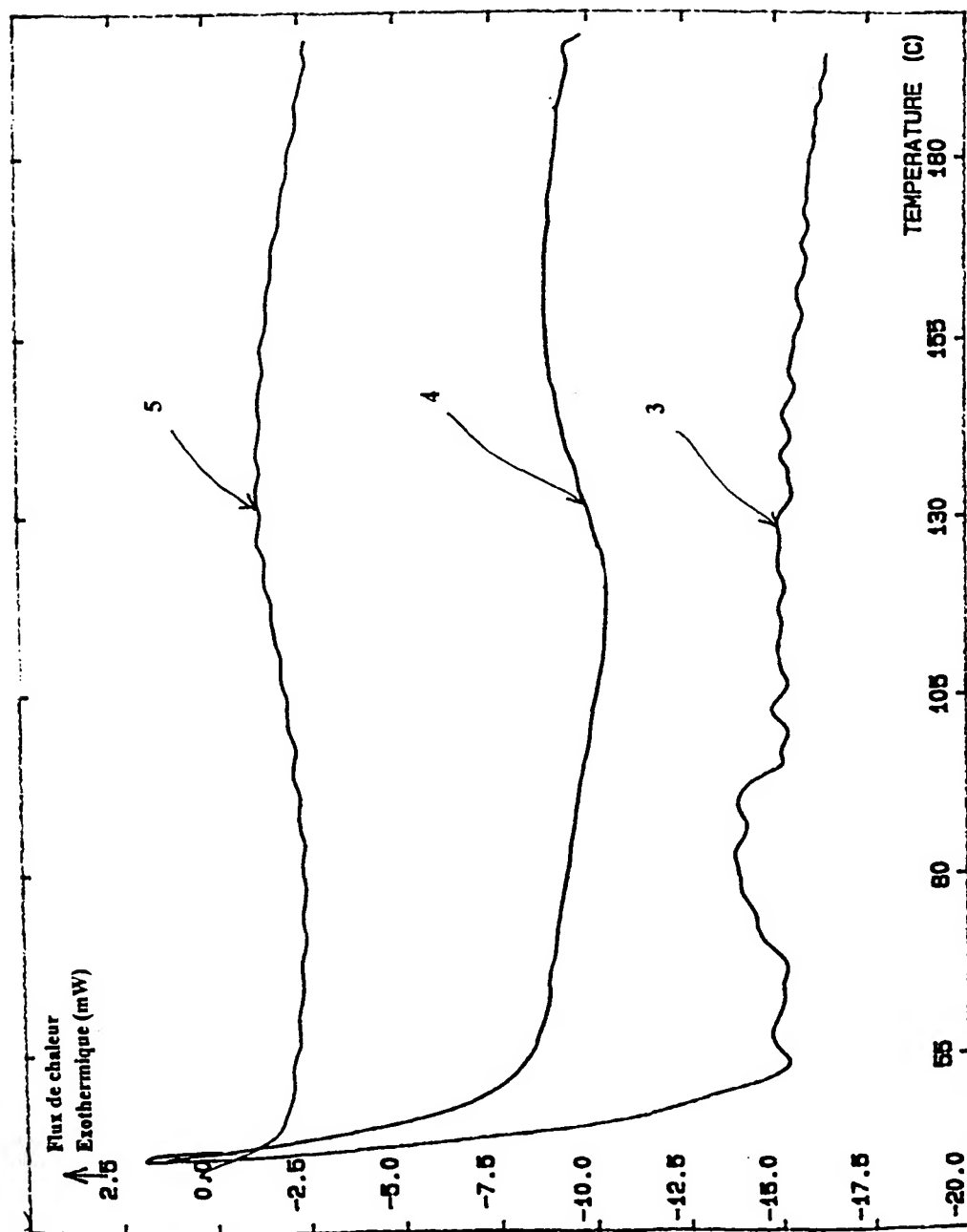


FIGURE 14





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/01488

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/02 C08G63/60 C08G69/44 C08L67/00 C08L67/04  
C08L77/12 C08G18/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 572 682 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) 8 December 1993 (1993-12-08) page 6, line 36 - line 38; claims 1,6; example 10	1,2
X	US 3 822 238 A (E.A.BLAIR ET AL.) 2 July 1974 (1974-07-02) example 8	1,2
X	US 5 217 642 A (A.KUD ET AL.) 8 June 1993 (1993-06-08) column 7, line 30 - line 40; claim 5	1,2
A	EP 0 580 032 A (SOLVAY) 26 January 1994 (1994-01-26) claims 1,2,10,12	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 2000

Date of mailing of the international search report

19/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01488

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 572682	A	08-12-1993	JP 5239173 A	17-09-1993
			JP 5239174 A	17-09-1993
			JP 5295071 A	09-11-1993
			JP 5170891 A	09-07-1993
			JP 3042115 B	15-05-2000
			JP 5170861 A	09-07-1993
			JP 5178955 A	20-07-1993
			JP 5178956 A	20-07-1993
			DE 69222522 D	06-11-1997
			DE 69222522 T	07-05-1998
			US 5436056 A	25-07-1995
			WO 9313152 A	08-07-1993
<hr/>				
US 3822238	A	02-07-1974	US 3975350 A	17-08-1976
<hr/>				
US 5217642	A	08-06-1993	DE 4034334 A	30-04-1992
			CA 2054397 A	30-04-1992
			EP 0483606 A	06-05-1992
			JP 4285627 A	09-10-1992
<hr/>				
EP 580032	A	26-01-1994	BE 1006077 A	10-05-1994
			AT 162538 T	15-02-1998
			DE 69316469 D	26-02-1998
			DE 69316469 T	06-08-1998
			FI 933221 A	16-01-1994
			JP 7070367 A	14-03-1995
			NO 932554 A	17-01-1994
			US 5703160 A	30-12-1997
<hr/>				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar 'internationale No

PCT/FR 00/01488

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08G63/02 C08G63/60 C08G69/44 C08L67/00 C08L67/04  
C08L77/12 C08G18/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 572 682 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) 8 décembre 1993 (1993-12-08) page 6, ligne 36 - ligne 38; revendications 1,6; exemple 10 ---	1,2
X	US 3 822 238 A (E.A.BLAIR ET AL.) 2 juillet 1974 (1974-07-02) exemple 8 ---	1,2
X	US 5 217 642 A (A.KUD ET AL.) 8 juin 1993 (1993-06-08) colonne 7, ligne 30 - ligne 40; revendication 5 ---	1,2
A	EP 0 580 032 A (SOLVAY) 26 janvier 1994 (1994-01-26) revendications 1,2,10,12 -----	1-7



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 octobre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Angiolini, D

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demar Internationale No

PCT/FR 00/01488

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 572682	A	08-12-1993	JP 5239173 A	17-09-1993
			JP 5239174 A	17-09-1993
			JP 5295071 A	09-11-1993
			JP 5170891 A	09-07-1993
			JP 3042115 B	15-05-2000
			JP 5170861 A	09-07-1993
			JP 5178955 A	20-07-1993
			JP 5178956 A	20-07-1993
			DE 69222522 D	06-11-1997
			DE 69222522 T	07-05-1998
			US 5436056 A	25-07-1995
			WO 9313152 A	08-07-1993
US 3822238	A	02-07-1974	US 3975350 A	17-08-1976
US 5217642	A	08-06-1993	DE 4034334 A	30-04-1992
			CA 2054397 A	30-04-1992
			EP 0483606 A	06-05-1992
			JP 4285627 A	09-10-1992
EP 580032	A	26-01-1994	BE 1006077 A	10-05-1994
			AT 162538 T	15-02-1998
			DE 69316469 D	26-02-1998
			DE 69316469 T	06-08-1998
			FI 933221 A	16-01-1994
			JP 7070367 A	14-03-1995
			NO 932554 A	17-01-1994
			US 5703160 A	30-12-1997

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 décembre 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 00/77069 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>:  
C08G 63/02, 63/60, 69/44,  
C08L 67/00, 67/04, 77/12, C08G 18/42

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01488

(22) Date de dépôt international: 30 mai 2000 (30.05.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/07552 15 juin 1999 (15.06.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): GEM-  
PLUS [FR/FR]; Avenue du Pic de Bertagne, Parc d'Activ-  
ités de Gémenos, F-13881 Gemenos (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): LERICHE,  
Christian [FR/FR]; Ancien Chemin de Peynier, Les Vauds  
Ouest, F-13530 Trets (FR). BOCCIA, Henri [FR/FR];  
Le Grand Lot, F-13720 Belcodène (FR). LIMOUSIN,  
Isabelle [FR/FR]; Résidence du Parc Mozart - Bt 17,  
F-13100 Aix en Provence (FR).

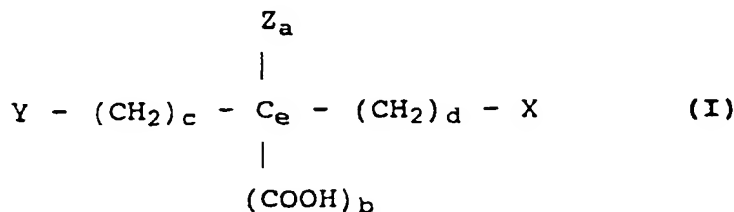
(74) Mandataire: MILHARO, Emilien; Gemplus, BP 100,  
F-13881 Gemenos Cedex (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: NOVEL LINEAR BIODEGRADABLE COPOLYMER, COMPOSITION COMPRISING SAME, USE OF SAID  
COPOLYMER AND SAID COMPOSITION

(54) Titre: NOUVEAU COPOLYMERE BIODEGRADABLE LINEAIRE, COMPOSITION LE COMPRENANT, UTILISA-  
TIONS DU COPOLYMERE ET DE LA COMPOSITION



(57) Abstract: The invention concerns a novel copolymer comprising at least two identical or different monomers, the monomer corresponding to formula (I) wherein a) when X and Y are identical or different, and represent an acid, alcohol, amine or isocyanate group, then at least two monomers have groups capable of reacting with each other when X and Y are identical, or then at least one monomer comprises groups capable of reacting with one another when X

and Y are different and, at least one of the monomers has the following characteristics: a  $\geq 1$ ; b  $\geq 2$ ; c + d  $\geq 0$ ; e  $\geq 1$ ; and Z can be OH, COOH, a C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl, or any other non-reactive group present during the polymerisation process, the other monomers being of the same type or of formula (II): Y - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - X with 1  $\leq$  n; b) at least one monomer of each type when X and Y are identical or different, such as defined above, are combined such that the stoichiometry of the ratio X/Y, calculated to obtain a molar mass and specific end points, enable an extension of the carbon chain. The invention also concerns a composition comprising the copolymer and the uses of the copolymer and the composition.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet un nouveau copolymère comprenant au moins deux monomères identiques ou différents, correspondant à la formule (I) du monomère, dans laquelle: a) quand X et Y sont identiques ou différents, et représentent un groupement acide, alcool, amine ou isocyanate, alors au moins deux monomères ont des groupements susceptibles de réagir entre eux lorsque X et Y sont identiques, ou alors au moins un monomère comprend des groupes susceptibles de réagir entre eux quand X et Y sont différents et, au moins un des monomères possède les caractéristiques suivantes: a  $\geq 1$ ; b  $\geq 2$ ; c + d  $\geq 0$ ; e  $\geq 1$ ; et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe non réactif présent lors du processus de polymérisation, les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II): Y - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - X avec 1  $\leq$  n (II); b) au moins un monomère de chaque type lorsque X et Y sont identiques ou différents, tels que définis précédemment, sont combinés de façon à ce que la stoechiométrie du rapport X/Y, calculée pour obtenir une masse molaire et des extrémités déterminées, permette un allongement de la chaîne carbonée. L'invention se rapporte également à une composition comprenant le copolymère et à des utilisations du copolymère et de la composition.

WO 00/77069 A1



(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— Avec revendications modifiées.

Date de publication des revendications modifiées:

8 mars 2001

Publiée:

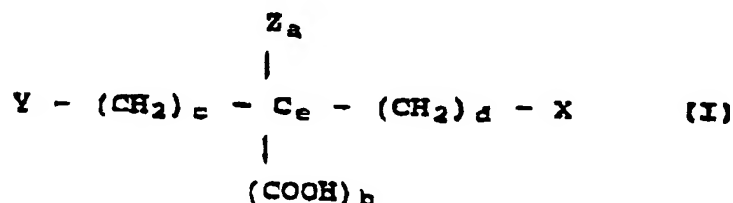
- Avec rapport de recherche internationale.

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## REVENDICATIONS MODIFIEES

[reçues par le Bureau international le 18 décembre 2000 (18.12.00);  
revendications originales 1-18 modifiées (6 pages)]

1. Copolymère comprenant au moins deux monomères identiques ou différents, la formule du monomère étant la suivante (I):



dans laquelle :

- a) quand X et Y sont identiques, et représentant un groupement acide, alcool, amine ou isocyanate,

alors au moins deux monomères ont des groupements susceptibles de réagir entre eux, et,

au moins un des monomères possède les caractéristiques suivantes :

$$a \geq 1$$

$$b \geq 1$$

$$c + d \geq 0$$

$$e \geq 1$$

et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe non réactif présent lors du processus de polymérisation,

## 38

les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II) :



5

à l'exception des composés suivants avec a, b, c, d et e tels que définis précédemment :

10

Pour la formule I :  $X = Y = OH$  et  $Z = COOH$

Pour la formule II :

.  $X = Y = OH$

.  $X = Y = COOH$

15

b) quand X et Y sont différents et représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement acide, alcool, amine ou isocyanate,

20

alors au moins un monomère comprend des groupes susceptibles de réagir entre eux, et

au moins un des monomères possède les caractéristiques suivantes :

25

$$a \geq 1$$

$$b \geq 1$$

$$c + d \geq 0$$

$$e \geq 1$$

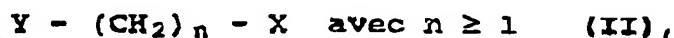
30

et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe non réactif présent lors du processus de polymérisation,

35

les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II) :





à l'exception des composés suivants avec a,  
b, c, d et e tels que définis précédemment :

Pour la formule I :

- . X = OH, Y = COOH, Z = alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>
- . X = COOH, Y = OH, Z = alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>
- 10 . X = COOH, Y = amine ou isocyanate,  
Z = OH
- . Y = COOH, X = amine ou isocyanate,  
Z = OH
- . X = Y = COOH, Z = OH
- 15 . X = Z = COOH, Y = OH
- . Y = Z = COOH, X = OH
- . X = COOH, Y = Z = OH
- . Y = COOH, X = Z = OH
- . X = Y = OH, Z = COOH
- 20 . X = Y = Z = OH

et à l'exception du composé de formule (I)  
avec X = Y = COOH, Z = OH, c+d = 2,  
a = b = e = 1

25

c) au moins un monomère de chaque type  
lorsque X et Y sont identiques ou différents,  
tels que définis précédemment, sont combinés  
de façon à ce que la stœchiométrie du  
30 rapport X / Y, calculée pour obtenir une  
masse molaire et des extrémités déterminées,  
permette un allongement de la chaîne  
carbonée.

2. Copolymère selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'un des monomères est de l'acide citrique.
- 5 3. Composition comprenant au moins un copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2 et au moins un ion choisi parmi  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  et/ou au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de silicium
- 10 de façon à renforcer la structure interne du polymère et, donner ainsi une composition thermoréversible.
- 15 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre du gluten et/ou de l'amidon.
- 20 5. Composition comprenant au moins un copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2, du gluten et/ou de l'amidon.
- 25 6. Composition selon l'une des revendications 3 à 5 caractérisée en ce que le copolymère est présent en une quantité allant de 50 à 100% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 60 à 90%.
- 30 7. Composition selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce que l'amidon et/ou le gluten est présent en une quantité allant de 0 à 50% en poids, de préférence de 10 à 40% en poids, et encore plus préférentiellement de 20 à 35% en poids par rapport au poids total de la
- 35 composition.

- 5 8. Composition selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les colorants, les charges minérales telles que l'oxyde de titane, le carbonate de calcium, les pigments, les antioxydants, les agents anti ultraviolet, et leurs mélanges.
- 10 9. Utilisation du copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2 comme adhésif.
- 15 10. Utilisation du copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2 comme encre d'impression.
- 20 11. Utilisation de la composition telle que définie selon l'une des revendications 3 à 10 comme adhésif.
- 25 12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que le copolymère présente un degré de polymérisation allant d'environ 5 à 25.
- 30 13. Utilisation de la composition telle que définie selon l'une des revendications 3 à 10 comme encre d'impression.
14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que copolymère présente un degré de polymérisation allant d'environ 3 à 20.

15. Carte à puce ou assimilés comportant un corps support comprenant le copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2.
- 5 16. Etiquette électronique comportant un support comprenant le copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2.
- 10 17. Feuille support imprimable comportant le copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2.
18. Jouet comprenant le copolymère tel que défini selon l'une des revendications 1 ou 2.

## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et regles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>GEM656</b>	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 00/ 01488</b>	Date du dépôt international (jour, mois, année) <b>30/05/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour, mois, année) <b>15/06/1999</b>
Déposant <b>GEMPLUS et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend ..... 3 ..... feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

## 1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.



Cadre III TEXTE DE L'ABREGE (suite du point 5 de la première feuille)

Line 16 delete " procesus" insert "processus"  
On sheet 38 line 1 delete "tyoe" insert "type"





# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/01488

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08G63/02 C08G63/60 C08G69/44 C08L67/00 C08L67/04  
C08L77/12 C08G18/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 572 682 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) 8 décembre 1993 (1993-12-08) page 6, ligne 36 - ligne 38; revendications 1,6; exemple 10 ---	1,2
X	US 3 822 238 A (E.A.BLAIR ET AL.) 2 juillet 1974 (1974-07-02) exemple 8 ---	1,2
X	US 5 217 642 A (A.KUD ET AL.) 8 juin 1993 (1993-06-08) colonne 7, ligne 30 - ligne 40; revendication 5 ---	1,2
A	EP 0 580 032 A (SOLVAY) 26 janvier 1994 (1994-01-26) revendications 1,2,10,12 -----	1-7



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 octobre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 4001,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Angiolini, D



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01488

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 572682	A	08-12-1993	JP 5239173 A	17-09-1993
			JP 5239174 A	17-09-1993
			JP 5295071 A	09-11-1993
			JP 5170891 A	09-07-1993
			JP 3042115 B	15-05-2000
			JP 5170861 A	09-07-1993
			JP 5178955 A	20-07-1993
			JP 5178956 A	20-07-1993
			DE 69222522 D	06-11-1997
			DE 69222522 T	07-05-1998
			US 5436056 A	25-07-1995
			WO 9313152 A	08-07-1993
US 3822238	A	02-07-1974	US 3975350 A	17-08-1976
US 5217642	A	08-06-1993	DE 4034334 A	30-04-1992
			CA 2054397 A	30-04-1992
			EP 0483606 A	06-05-1992
			JP 4285627 A	09-10-1992
EP 580032	A	26-01-1994	BE 1006077 A	10-05-1994
			AT 162538 T	15-02-1998
			DE 69316469 D	26-02-1998
			DE 69316469 T	06-08-1998
			FI 933221 A	16-01-1994
			JP 7070367 A	14-03-1995
			NO 932554 A	17-01-1994
			US 5703160 A	30-12-1997



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

REC'D 20 SEP 2001

WIPO PCT


### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire GEM656	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/01488	Date du dépôt international (jour/mois/année) 30/05/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 15/06/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08G63/02		
Déposant GEMPLUS et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.  
  
☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).  
  
Ces annexes comprennent 6 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:
  - I ☒ Base du rapport
  - II ☐ Priorité
  - III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
  - IV ☒ Absence d'unité de l'invention
  - V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
  - VI ☐ Certains documents cités
  - VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
  - VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale  03/01/2001	Date d'achèvement du présent rapport  18.09.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:   Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé  Sperry, P  N° de téléphone +49 89 2399 8298





**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01488

**I. Base du rapport**

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

**Description, pages:**

1-31 version initiale

**Revendications, N°:**

1-17 reçue(s) le 03/09/2001 avec la lettre du 30/08/2001

**Dessins, feuilles:**

1/14-14/14 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :





**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01488

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n<sup>os</sup> :
- ☐ des dessins, feuilles :

5. ☒ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*  
**voir feuille séparée**

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**IV. Absence d'unité de l'invention**

1. En réponse à l'invitation à limiter les revendications ou à payer des taxes additionnelles, le déposant a

- ☐ limité les revendications.
- ☐ payé des taxes additionnelles.
- ☐ payé des taxes additionnelles sous réserve.
- ☐ ni limité les revendications ni payé des taxes additionnelles.

2. ☒ L'administration chargée de l'examen préliminaire international estime qu'il n'est pas satisfait à l'exigence d'unité d'invention et décide, conformément à la règle 68.1, de ne pas inviter le déposant à limiter les revendications ou à payer des taxes additionnelles.

3. L'administration chargée de l'examen préliminaire international estime que, aux termes des règles 13.1, 13.2 et 13.3,

- ☐ il est satisfait à l'exigence d'unité de l'invention.
- ☒ il n'est pas satisfait à l'exigence d'unité de l'invention, et ce pour les raisons suivantes :  
**voir feuille séparée**

4. En conséquence, les parties suivantes de la demande internationale ont fait l'objet d'un examen préliminaire international lors de la formulation du présent rapport :

- ☒ toutes les parties de la demande.
- ☐ les parties relatives aux revendications n<sup>os</sup> .

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01488

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	3-18
	Non : Revendications	1,2
Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1,2
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-18
	Non : Revendications	

2. Citations et explications  
**voir feuille séparée**



**Concernant le point I**

**Base du rapport**

5. Le disclaimer introduit dans la revendication 1 n'est pas admissible car pour établir la nouveauté il ne doit exclure que l'objet divulgué dans l'état de la technique (c-à-d. un copolymère à base d'acide tartrique, d'acide citrique et d'un diol) et non tout un groupe de monomères.

**Concernant le point IV**

**Absence d'unité de l'invention**

Les différents groupes d'inventions sont les suivants:

1. revendications 1, 2, 9
2. revendications 1, 2, 10
3. revendications 1, 2, 15
4. revendications 1, 2, 16
5. revendications 1, 2, 17
6. revendications 1, 2, 18

Ils ne sont pas liés entre eux de telle sorte qu'ils ne forment qu'un seul concept inventif général (règle 13.1 PCT), et ce pour les raisons suivantes:

L'élément commun à ces 6 groupes d'invention est un copolymère comportant comme un des monomères de l'acide citrique. Un tel copolymère est décrit dans le document D1 = US-A-5 217 642. Par conséquent les 6 groupes d'invention ne forment pas un seul concept inventif général.



**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence au document suivant:

D1: US-A-5 217 642 (A.KUD ET AL.) 8 juin 1993 (1993-06-08)

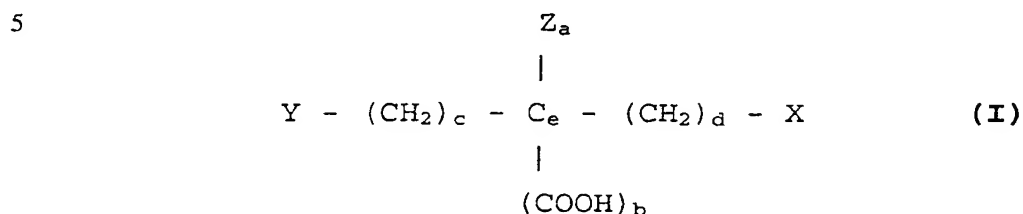
Le document D1 décrit un copolyester à base d'acide tartrique, d'acide citrique et d'un diol (p. ex. polyalkylène glycol). Ces copolymères sont hautement biodégradable. Il en découle que l'objet des revendications 1 et 2 n'est pas nouveau.





## REVENDICATIONS

1. Copolymère comprenant au moins deux monomères identiques ou différents, la formule du monomère étant la suivante (I):



dans laquelle :

a) quand X et Y sont identiques, et  
représentent un groupement acide, alcool,  
15 amine ou isocyanate,

alors au moins deux monomères ont des  
groupements susceptibles de réagir entre eux,  
et,

20

au moins un des monomères possède les  
caractéristiques suivantes :

$$\begin{array}{l} a \geq 1 \\ b \geq 1 \\ c + d \geq 0 \\ e \geq 1 \end{array}$$

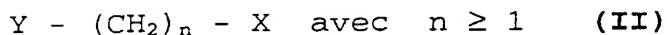
25

et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1  
à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe  
non réactif présent lors du processus de  
polymérisation,

30



les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II) :



5

à l'exception des composés suivants avec a, b, c, d et e tels que définis précédemment :

Pour la formule I :

10

. X = Y = OH et Z = COOH

. X = Y = COOH et Z = OH

. X = Y = OH et Z est un alkyl ayant de 1 à 8 atomes de carbone

15

. X = Y = OH et Z est tout autre groupe non réactif présent lors du processus de polymérisation

. X = Y = Z = OH

Pour la formule II:

20

. X = Y = OH

. X = Y = COOH

25

b) quand X et Y sont différents et représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement acide, alcool, amine ou isocyanate,

30

alors au moins un monomère comprend des groupes susceptibles de réagir entre eux, et

au moins un des monomères possède les caractéristiques suivantes :

$$a \geq 1$$

$$b \geq 1$$

35

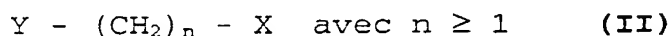
$$c + d \geq 0$$



$$e \geq 1$$

et Z peut être OH, COOH, un alkyl ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou tout autre groupe non réactif présent lors du processus de polymérisation,

les autres monomères étant du même type ou de formule suivante (II) :



à l'exception des composés suivants avec a, b, c, d et e tels que définis précédemment :

Pour la formule I :

- . X = OH, Y = COOH, Z = alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>
- . X = COOH, Y = OH, Z = alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>
- . X = COOH, Y = amine ou isocyanate, Z = OH,
- . Y = COOH, x = amine ou isocyanate, Z = OH,
- . X = Y = COOH, Z = OH
- . X = Z = COOH, Y = OH
- . Y = Z = COOH, X = OH
- . X = COOH, Y = Z = OH
- . Y = COOH, X = Z = OH
- . X = Y = OH, Z = COOH
- . X = Y = Z = OH

et à l'exception du composé de formule (II) avec X = Y = COOH, Z = OH, c+d = 2, a = b = e = 1

c) au moins un monomère de chaque type lorsque X et Y sont identiques ou différents, tels que définis précédemment, sont combinés de façon à ce que la stoechiométrie du



rapport X / Y, calculée pour obtenir une masse molaire et des extrémités déterminées, permette un allongement de la chaîne carbonée.

5

2. Composition comprenant au moins un copolymère tel que défini selon la revendication 1 et au moins un ion choisi parmi  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  et/ou au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de silicium de façon à renforcer la structure interne du polymère et, donner ainsi une composition thermoréversible.

10

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre du gluten et/ou de l'amidon.

15

4. Composition comprenant au moins un copolymère tel que défini selon la revendication 1, du gluten et/ou de l'amidon.

20

5. Composition selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que le copolymère est présent en une quantité allant de 50 à 100% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 60 à 90%.

25

6. Composition selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisée en ce que l'amidon et/ou le gluten est présent en une quantité allant de 0 à 50% en poids, de préférence de 10 à 40% en poids, et encore plus préférentiellement de 20 à 35% en poids par rapport au poids total de la composition.

30





7. Composition selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les colorants, les charges minérales telles que l'oxyde de titane, le carbonate de calcium, les pigments, les antioxydants, les agents anti ultraviolet, et leurs mélanges.
8. Utilisation du copolymère tel que défini selon la revendication 1 comme adhésif.
9. Utilisation du copolymère tel que défini selon la revendication 1 comme encre d'impression.
10. Utilisation de la composition telle que définie selon l'une des revendications 2 à 9 comme adhésif.
11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que le copolymère présente un degré de polymérisation allant d'environ 5 à 25.
12. Utilisation de la composition telle que définie selon l'une des revendications 2 à 9 comme encre d'impression.
13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que copolymère présente un degré de polymérisation allant d'environ 3 à 20.
14. Carte à puce ou assimilés comportant un corps support comprenant le copolymère tel que défini selon la revendication 1.



15. Etiquette électronique comportant un support comprenant le copolymère tel que défini selon la revendication 1.

5 16. Feuille support imprimable comportant le copolymère tel que défini selon la revendication 1.

17. Jouet comprenant le copolymère tel que défini selon la revendication 1.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/01488

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/02 C08G63/60 C08G69/44 C08L67/00 C08L67/04  
C08L77/12 C08G18/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 572 682 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) 8 December 1993 (1993-12-08) page 6, line 36 - line 38; claims 1,6; example 10	1,2
X	US 3 822 238 A (E.A.BLAIR ET AL.) 2 July 1974 (1974-07-02) example 8	1,2
X	US 5 217 642 A (A.KUD ET AL.) 8 June 1993 (1993-06-08) column 7, line 30 - line 40; claim 5	1,2
A	EP 0 580 032 A (SOLVAY) 26 January 1994 (1994-01-26) claims 1,2,10,12	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 2000

Date of mailing of the international search report

19/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/FR 00/01488

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 572682 A	08-12-1993	JP 5239173 A	17-09-1993
		JP 5239174 A	17-09-1993
		JP 5295071 A	09-11-1993
		JP 5170891 A	09-07-1993
		JP 3042115 B	15-05-2000
		JP 5170861 A	09-07-1993
		JP 5178955 A	20-07-1993
		JP 5178956 A	20-07-1993
		DE 69222522 D	06-11-1997
		DE 69222522 T	07-05-1998
		US 5436056 A	25-07-1995
		WO 9313152 A	08-07-1993
US 3822238 A	02-07-1974	US 3975350 A	17-08-1976
US 5217642 A	08-06-1993	DE 4034334 A	30-04-1992
		CA 2054397 A	30-04-1992
		EP 0483606 A	06-05-1992
		JP 4285627 A	09-10-1992
EP 580032 A	26-01-1994	BE 1006077 A	10-05-1994
		AT 162538 T	15-02-1998
		DE 69316469 D	26-02-1998
		DE 69316469 T	06-08-1998
		FI 933221 A	16-01-1994
		JP 7070367 A	14-03-1995
		NO 932554 A	17-01-1994
		US 5703160 A	30-12-1997

